



Nádia Alexandra Restolho Carmo

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Cracking Catalítico de Resíduos Plásticos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Professora Doutora Maria Amélia Nortadas
Duarte de Almeida Lemos, Professora Auxiliar, IST/UTL
Co-orientador: Professora Doutora Isabel Maria de
Figueiredo Ligeiro da Fonseca, Professora Auxiliar,
FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio
Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos
Vogal: Prof. Doutora Maria Amélia Nortadas Duarte de Almeida Lemos



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro de 2014

Nádia Alexandra Restolho Carmo

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Cracking Catalítico de Resíduos Plásticos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Professora Doutora Maria Amélia Nortadas
Duarte de Almeida Lemos, Professora Auxiliar, IST/UTL
Co-orientador: Professora Doutora Isabel Maria de
Figueiredo Ligeiro da Fonseca, Professora Auxiliar,
FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio
Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos
Vogal: Prof. Doutora Maria Amélia Nortadas Duarte de Almeida Lemos

Setembro de 2014

Copyright @ Nádía Alexandra Restolho Carmo, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro método conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Começo por agradecer ao Professor Doutor Francisco Lemos, à Professora Doutora Amélia Lemos e à Professora Doutora Isabel Fonseca, orientadores desta tese, por me receberem como aluna, pela amabilidade que sempre tiveram para comigo, disponibilidade, dedicação, pelo conhecimento e auxílio que me concederam durante este período de tempo.

Gostaria de agradecer ao Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa pela oportunidade que me deu em poder trabalhar nesta instituição, foi uma experiência muito enriquecedora.

À Tatiana Duarte pela grande amizade, partilha, companheirismo e apoio prestado, não só durante estes meses de trabalho, mas durante os anos de curso.

À Rita Tavares e Carolina Bruno, colegas de laboratório, pelos momentos de descontração, pelo carinho e simpatia que sempre demonstraram.

Aos meus pais, Sandra Carmo e Vítor Carmo, pelo amor incondicional, apoio e incentivo que me deram. Serei eternamente grata pelo que têm feito por mim.

Aos meus avós, Fátima Gonçalves e Fernando Gonçalves, em especial à minha avó, pela dedicação e mimo que só uma avó sabe dar. Muito obrigado por toda a força durante o meu percurso académico, teria sido muito mais difícil sem a sua presença.

Ao meu namorado, Luís Cardoso, pelo amor, pela amizade, coragem, mas sobretudo pela paciência e boa disposição.

Ao meu irmão e à namorada, Gonçalo Carmo e Leonor Martins, por acreditarem em mim, pela segurança e confiança que sempre me transmitiram.

Aos meus amigos, Esmar Souza, João Pêcego, David Sousa e Gabriella Caldeira, que me acompanharam desde o início e com quem partilhei momentos únicos, que jamais esquecerei.

Finalmente agradeço à Borealis, em particular à Eng.^a Luzia Filipe, pela cedência de amostras de polietileno puro e à Pyroplas, em particular ao Eng.^o João Meireles, as amostras de plástico usado.

Obrigado a todos vós!

Resumo

No presente trabalho foram realizadas análises à degradação térmica e catalítica do polietileno de alta densidade (PEAD), de resíduos plásticos de cabos eléctricos e do hidrocarboneto n-C50. Analisou-se, ainda, a influência do n-C50 na degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, variando as proporções da mistura cabos/C50. Para isso, usaram-se simultaneamente as técnicas de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC), sob atmosfera inerte.

No estudo em causa utilizou-se o zeólito ZSM-5 como catalisador de partida. Posteriormente submeteu-se o zeólito a tratamentos de dessilicação, variando a concentração da solução básica empregue durante o tratamento alcalino.

Procedeu-se à caracterização textural dos zeólitos através da adsorção de azoto, e à caracterização da acidez pela técnica de termodesorção a temperatura programada.

Averiguou-se o efeito da dessilicação dos zeólitos na pirólise catalítica do PEAD, resíduos de cabos eléctricos e C50.

Verificou-se que a dessilicação conduziu a um aumento da mesoporosidade e da área de superfície externa, sem ocorrerem alterações significativas na microporosidade.

O tratamento de dessilicação dos zeólitos conduziu a um aumento da sua actividade durante a pirólise catalítica dos resíduos de cabos eléctricos e do n-C50, diminuindo a temperatura de degradação catalítica dos mesmos.

Constatou-se que a presença de hidrocarboneto baixou a temperatura de degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, melhorando a actividade do zeólito. Analogamente os resíduos de cabos eléctricos também aceleraram a degradação catalítica do n-C50, isto é, o hidrocarboneto, na presença dos resíduos, inicia a sua degradação catalítica a uma temperatura inferior comparativamente a quando se encontra isolado.

PALAVRAS-CHAVE: Polietileno, resíduos plásticos de cabos eléctricos, n-C50, Degradação térmica e Catalítica, Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC), ZSM-5, Dessilicação, Termodesorção a temperatura programada.

Abstract

In the present work, analyses of the thermal and catalytic degradation of high density polyethylene (HDPE), of plastic-waste from electrical cable coatings and n-C50 hydrocarbon were performed.

The influence of n-C50 in the catalytic degradation of electrical cables waste was also analyzed, varying the proportions of the mixture cables/C50.

For this purpose, simultaneously Thermogravimetry (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) were used, under an inert atmosphere.

In this study, the zeolite ZSM-5 was used as the starting catalyst. Later on, the zeolite was submitted to desilication treatments, varying the concentration of the basic solution used in the alkaline treatment.

The next procedure was the textural and acidity characterization of zeolites through nitrogen adsorption and temperature-programmed desorption methods.

The effects of the desilication of zeolites were investigated in the catalytic pyrolysis of HDPE, electrical cables waste and C50.

It was found that the desilication led to an increase of both, the external surface area and mesoporosity, without significant changes in the microporosity.

The desilication treatment of zeolites has led to an increase in its activity during the catalytic pyrolysis of electrical cables wastes and n-C50, decreasing the temperature of catalytic degradation of these.

It was found that the presence of hydrocarbon lowered the temperature of the catalytic degradation of the electrical cables waste, improving the activity of the zeolite. Likewise, electrical cables waste also accelerated deterioration of the catalytic n-C50, i. e., in the presence of the residues, the hydrocarbon starts its catalytic degradation at a lower temperature, comparing to when it is isolated.

KEYWORDS: Polyethylene, Plastic-waste from electrical cable coatings, n-C50, Thermal and Catalytic Degradation, Thermogravimetry (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), ZSM-5, Desilication, Temperature-programmed desorption.

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract	v
Nomenclatura.....	xv
Motivação e Objectivos.....	1
1. Estudo Bibliográfico	4
1.1. Polímeros	4
1.1.1. Classificação dos Polímeros	4
1.1.1. Plásticos – Enquadramento Geral	5
1.1.2. Despolimerização	9
1.1.3. Análise por Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC)	12
1.2. Catálise	12
1.2.1. Catalisadores	13
1.2.2. Propriedades dos Catalisadores	13
1.2.3. Desactivação dos Catalisadores	14
1.3. Zeólitos	14
1.3.1. Estrutura	15
1.3.2. Acidez.....	16
1.3.3. Selectividade de Forma.....	18
1.3.4. Dessilicação	18
1.3.5. Zeólito ZSM-5	20
2. Técnicas Experimentais	24
2.1. Materiais.....	24
2.1.1. Resíduos Plásticos.....	24
2.1.2. Hidrocarboneto	24
2.2. Catalisador	25
2.2.1. Dessilicação	25
2.2.2. Calcinação	26
2.2.3. Técnicas de caracterização dos zeólitos utilizados.....	27
2.3. Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC)	29
2.3.1. Equipamento	29

2.3.2. Preparação da amostra	30
2.3.3. Perfil de Temperaturas	30
3. Resultados e Discussão.....	32
3.1. Caracterização dos zeólitos.....	32
3.1.1. Adsorção de Azoto - Caracterização Textural	32
3.1.2. TPD-NH ₃ – Determinação da força dos centros ácidos.....	34
3.2. Degradação Térmica do Polietileno de Alta Densidade	38
3.3. Degradação Catalítica do Polietileno de Alta Densidade	38
3.3.1. Com o Zeólito HZSM-5	38
3.3.2. Com o Zeólito HZSM-5 dessilicado	42
3.3.3. Efeito da dessilicação.....	46
3.4. Degradação térmica dos Resíduos de Cabos Eléctricos	48
3.5. Degradação Catalítica dos Resíduos de Cabos Eléctricos	48
3.5.1. Com o Zeólito HZSM-5	49
3.5.2. Com o Zeólito HZSM-5 dessilicado	52
3.5.3. Efeito da dessilicação.....	56
3.6. Degradação térmica do hidrocarboneto n-C50	58
3.7. Degradação catalítica do Hidrocarboneto C50	58
3.7.1. Com o Zeólito HZSM-5	58
3.7.2. Com o Zeólito HZSM-5 dessilicado	62
3.7.3. Efeito da dessilicação.....	66
3.8. Degradação catalítica da mistura de Cabos Eléctricos com Hidrocarboneto n-C50	68
3.8.1. Com o Zeólito HZSM-5	68
3.8.2. Com o Zeólito HZSM-5 dessilicado	80
3.8.3. Efeito da dessilicação.....	85
4. Conclusões.....	88
Perspectivas Futuras	90
Bibliografia	91

Índice de Figuras

Estudo Bibliográfico

Figura 1.1 - Procura dos principais plásticos na Europa. Adaptado de APME. [7].....	6
Figura 1.2 - Procura de plásticos na Europa por aplicação para um total de 45,9 Milhões de toneladas. Adaptado de APME. [7].....	7
Figura 1.3 - Produção de plásticos deste 1950 até 2010 [7]	7
Figura 1.4 - Principais regiões produtoras de plásticos para um total de aproximadamente 241 Milhões de toneladas. Adaptado de APME. [7].....	8
Figura 1.5 - Estrutura do zeólito. [19]	15
Figura 1.6 - Tratamento alcalino. [30].....	19
Figura 1.7 - Influência da razão Si/Al no tratamento de dessilicação de zeólitos MFI em soluções de NaOH [28].....	20
Figura 1.8 - Estrutura do zeólito ZSM-5. [34]	21

Técnicas Experimentais

Figura 2.1 – Amostra de PEAD.	24
Figura 2.2 – Amostra de Resíduos de cabos eléctricos.	24
Figura 2.3 – Amostra de hidrocarboneto n-C50.	25
Figura 2.4 – Montagem para o tratamento alcalino.....	26
Figura 2.5 – Perfil de temperaturas da calcinação.	27
Figura 2.6 - Esquema do Schlenk [37]	28
Figura 2.7 - Banho para evaporação da amónia.	28
Figura 2.8 – Perfil de temperaturas da TPD.	29
Figura 2.9 - Sistema TGA/DSC. (Legenda: 1) Forno; 2) Balança; 3) Medidor de fluxo de gás; 4) Computador; 5) Linha de gás)	29
Figura 2.10 - Forno aberto com cadinhos de quartzo.....	30
Figura 2.11 - Perfil de temperaturas do 1º e 2º Ciclos.....	30

Resultados e Discussão

Figura 3.1 - Isotérmicas de adsorção (símbolos pretos) e dessorção (símbolos vermelhos) para as amostras: a) ZSM-5 partida; b)HZSM-5; c)HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4M; d)HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,8M.	33
Figura 3.2 - Termograma experimental obtido por TPD - NH ₃ , com respectiva simulação, e componentes discretos obtidos por desconvolução para o zeólito HZSM-5.	34
Figura 3.3 - Termograma experimental obtido por TPD - NH ₃ , com respectiva simulação, e componentes discretos obtidos por desconvolução para o zeólito HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4M.35	
Figura 3.4 - Termograma experimental obtido por TPD - NH ₃ , com respectiva simulação, e componentes discretos obtidos por desconvolução para o zeólito HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,8M.	35
Figura 3.5 - Distribuição da força ácida dos centros ácidos dos zeólitos.	37
Figura 3.6 - Análise TGA/DSC para o PEAD.....	38

Figura 3.7 - Análise TGA/DSC para o PEAD utilizando o zeólito HZSM-5.	39
Figura 3.8 - Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica/catalítica do PEAD.....	39
Figura 3.9 - Fracção mássica obtida na degradação térmica/catalítica do PEAD.	40
Figura 3.10 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 fresco e reutilizado.	41
Figura 3.11 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 fresco e reutilizado	41
Figura 3.12 - Análise TGA/DSC para o PEAD utilizando o zeólito HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M.....	42
Figura 3.13 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M fresco e reutilizado.	43
Figura 3.14 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M fresco e reutilizado.	43
Figura 3.15 - Análise TGA/DSC para o PEAD utilizando o zeólito HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M.....	44
Figura 3.16 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M fresco e reutilizado.	45
Figura 3.17 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M fresco e reutilizado.	45
Figura 3.18 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, utilizando HZSM-5, HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M e HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M.	46
Figura 3.19 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica do PEAD, utilizando HZSM-5, HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M e HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M.	47
Figura 3.20 - Análise TGA/DSC para os resíduos de cabos eléctricos.	48
Figura 3.21 - Análise TGA/DSC para os resíduos de cabos eléctricos utilizando o zeólito HZSM-5.	49
Figura 3.22 - Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica/catalítica dos resíduos de cabos eléctricos.	49
Figura 3.23 - Fracção mássica obtida na degradação térmica/catalítica dos resíduos de cabos eléctricos.	50
Figura 3.24 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 fresco e reutilizado.	51
Figura 3.25 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 fresco e reutilizado.	51
Figura 3.26 - Análise TGA/DSC para os resíduos de cabos eléctricos utilizando o zeólito HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M.	52
Figura 3.27 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M fresco e reutilizado.....	53
Figura 3.28 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M fresco e reutilizado.	53
Figura 3.29 - Análise TGA/DSC para os resíduos de cabos eléctricos utilizando o zeólito HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M.	54
Figura 3.30 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M fresco e reutilizado.	55
Figura 3.31 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M fresco e reutilizado.	55

Figura 3.32 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, utilizando HZSM-5, HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M e HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M.....	56
Figura 3.33 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, utilizando HZSM-5, HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M e HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M.....	57
Figura 3.34 - Análise TGA/DSC para o hidrocarboneto n-C50.	58
Figura 3.35 - Análise TGA/DSC para o n-C50 utilizando o zeólito HZSM-5.....	59
Figura 3.36 - Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica/catalítica do n-C50.	59
Figura 3.37 - Fracção mássica obtida na degradação térmica/catalítica do n-C50.	60
Figura 3.38 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 fresco e reutilizado.	61
Figura 3.39 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 fresco e reutilizado.	61
Figura 3.40 - Análise TGA/DSC para o n-C50 utilizando o zeólito HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M. ...	62
Figura 3.41 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M fresco e reutilizado.....	63
Figura 3.42 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M fresco e reutilizado.....	63
Figura 3.43 - Análise TGA/DSC para o n-C50 utilizando o zeólito HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M. ...	64
Figura 3.44 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M fresco e reutilizado.....	65
Figura 3.45 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M fresco e reutilizado.....	65
Figura 3.46 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica dos n-C50, utilizando HZSM-5, HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M e HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M.	66
Figura 3.47 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica do n-C50, utilizando HZSM-5, HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M e HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M.	67
Figura 3.48 - Análise TGA/DSC para a proporção 5:1 de cabos/n-C50 utilizando HZSM-5.	68
Figura 3.49 - Fluxo de Calor para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 5:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5.....	69
Figura 3.50 - Fracção mássica para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 5:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5.....	70
Figura 3.51 - Análise TGA/DSC para a proporção 4:1 de cabos/n-C50 utilizando HZSM-5.	71
Figura 3.52 - Fluxo de Calor para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 4:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5.....	72
Figura 3.53 - Fracção mássica para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 4:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5.....	73
Figura 3.54 - Análise TGA/DSC para a proporção 2:1 de cabos/n-C50 utilizando HZSM-5.	74
Figura 3.55 - o de Calor para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 2:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5.	74
Figura 3.56 - Fracção mássica para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 2:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5.....	76
Figura 3.57 - Análise TGA/DSC para a proporção 1:1 de cabos/n-C50 utilizando HZSM-5.	76
Figura 3.58 - Fluxo de Calor para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 1:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5.....	77

Figura 3.59 - Fracção mássica para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 1:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5.....	78
Figura 3.60 - Análise TGA/DSC para a proporção 2:1 de cabos/n-C50, utilizando o HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4M.	80
Figura 3.61 - Fluxo de Calor para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 2:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4M.	81
Figura 3.62 - Fracção mássica para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 2:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4M.	82
Figura 3.63 - Análise TGA/DSC para a proporção 2:1 de cabos/n-C50, utilizando o HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,8M.	83
Figura 3.64 - Fluxo de Calor para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 2:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,8M.	83
Figura 3.65 - Fracção mássica para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 2:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,8M.	85
Figura 3.66 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos utilizando a proporção 2:1 cabos/n-C50, para o HZSM-5, HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4M e HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,8M.	85
Figura 3.67 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos utilizando a proporção 2:1 cabos/n-C50, para o HZSM-5, HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4M e HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,8M.	86

Índice de Tabelas

Estudo Bibliográfico

Tabela 1.1 – Principais propriedades e aplicações dos plásticos mais utilizados. [8].....	6
---	---

Técnicas Experimentais

Tabela 2.1 – Especificações do hidrocarboneto n-C50.	25
Tabela 2.2 – Condições da dessilicação para cada amostra.	26

Resultados e Discussão

Tabela 3.1 – Caracterização textural dos zeólitos antes da calcinação.	33
Tabela 3.2 – Caracterização textural dos zeólitos depois da calcinação.....	33
Tabela 3.3 - Acidez total dos zeólitos utilizados.	36
Tabela 3.4 - Número relativo de centros ácidos nos zeólitos utilizados.	36
Tabela 3.5 – Temperaturas de fusão e degradação para a degradação térmica e catalítica do PEAD.	40
Tabela 3.6 – Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando HZSM-5 fresco e reutilizado.....	41
Tabela 3.7 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4M fresco e reutilizado.	43
Tabela 3.8 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,8M fresco e reutilizado.	45
Tabela 3.9 – Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando o HZSM-5, HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4M e HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,8M.....	46
Tabela 3.10 - Temperaturas de fusão e degradação para a degradação térmica e catalítica dos resíduos de cabos eléctricos.....	50
Tabela 3.11 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando HZSM-5 fresco e reutilizado.....	51
Tabela 3.12 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4M fresco e reutilizado.	53
Tabela 3.13 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,8M fresco e reutilizado.	55
Tabela 3.14 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos utilizando o HZSM-5, HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4M e HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,8M.....	56
Tabela 3.15 - Temperaturas de fusão e degradação para a degradação térmica e catalítica do n-C50.	60
Tabela 3.16 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando HZSM-5 fresco e reutilizado.....	61
Tabela 3.17 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4M fresco e reutilizado.....	63

Tabela 3.18 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,8M fresco e reutilizado.....	65
Tabela 3.19 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica do n-C50 utilizando o HZSM-5, HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4M e HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,8M.....	66
Tabela 3.20 – Temperaturas de início do ensaio, 1º,2º e 3º picos do fluxo de calor, respectivas massas e fluxos de calor corrigidos.....	69
Tabela 3.21 – Temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos com e sem n-C50.	70
Tabela 3.22 - Temperaturas de início do ensaio, 1º,2º e 3º picos do fluxo de calor, respectivas massas e fluxos de calor corrigidos.....	72
Tabela 3.23 - Temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos com e sem n-C50.	73
Tabela 3.24 - Temperaturas de início do ensaio, 1º,2º e 3º picos do fluxo de calor, respectivas massas e fluxos de calor corrigidos.....	75
Tabela 3.25 - Temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos com e sem n-C50.	75
Tabela 3.26 - Temperaturas de início do ensaio, 1º,2º e 3º picos do fluxo de calor, respectivas massas e fluxos de calor corrigidos.....	77
Tabela 3.27 - Temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos com e sem n-C50.	78
Tabela 3.28 - Temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos com e sem n-C50 para as diferentes proporções.....	79
Tabela 3.29 - Temperatura de degradação do n-C50 com e sem resíduos de cabos para as diferentes proporções.....	79
Tabela 3.30 - Temperaturas de início do ensaio, 1º,2º e 3º picos do fluxo de calor, respectivas massas e fluxos de calor corrigidos.....	81
Tabela 3.31 - Temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos com e sem n-C50.	82
Tabela 3.32 - Temperaturas de início do ensaio, 1º,2º e 3º picos do fluxo de calor, respectivas massas e fluxos de calor corrigidos.....	83
Tabela 3.33 - Temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos com e sem n-C50.	84
Tabela 3.34 - Temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos com proporção 2:1 de cabos/ n-C50 para o HZSM-5, HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4M e HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,8M.	86

Nomenclatura

Al – Átomo de alumínio

A_{BET} - Área de superfície externa

AlO_4 - Tetraedro de Alumínio

APME - *Association of Plastics Manufacturers in Europe*

DM_{poros} – Diâmetro médio dos poros

DSC – *Differential Scanning Calorimetry*

$E_{\text{a}}^{\text{NH}_3}$ - Energia de activação da dessorção da amónia

H_2O - Água

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

K_i - factor pré-exponencial

Mn – Massa molecular média em número

Mw- Massa molecular média em peso

MFI – *Melt flow index*

n-C50 – n-Pentacontano

NaOH - Hidróxido de sódio

NH_3 - Amoníaco

NH_4OH – Hidróxido de amónia

PE - Polietileno

PEAD - Polietileno de alta densidade

PET - Polietileno Tereftalato

PP – Polipropileno

PS - Poliestireno

PVC - Policloreto de Vinilo

PUR - Poliuretano

q_i - Quantidade de centros que estão ocupados por moléculas de amónia

R – constante universal dos gases perfeitos

Si – Átomo de silício

SiO_4 – Tetraedro de Silício

Si(OH)_4 - Hidróxido de silício

T - tempo

T - temperatura absoluta

TGA – *Thermogravimetric Analysis*

TPD - *Temperature Programmed Desorption*

V_{Meso} – Volume mesoporoso

V_{Micro} – Volume microporoso

ZSM-5 - *Zeolite Socony Mobil-5*

Motivação e Objectivos

A utilização de plásticos tem vindo a aumentar nos últimos anos devido à grande diversidade de aplicações que apresentam no dia-a-dia. Como consequência desta crescente utilização, os plásticos, depois de realizarem a sua função, transformam-se em resíduos. Estes resíduos plásticos, normalmente, são depositados em aterros ou incinerados, tornando-se assim num grave problema ambiental. Apesar de já existirem alguns progressos na sensibilização para reciclagem de resíduos plásticos, não é suficiente para acabar com o problema da sua eliminação.

É essencial mencionar, também, a questão da escassez do petróleo, uma vez que os plásticos são seus derivados, sendo por isso de extrema importância preservar as reservas petrolíferas existentes.

Por estas razões, é fundamental o desenvolvimento de novos métodos de reciclagem para estes resíduos. A reciclagem termoquímica, nomeadamente a pirólise, é uma alternativa promissora relativamente à problemática da eliminação dos resíduos plásticos.

O cracking catalítico de poliolefinas, particularmente do polietileno, tem sido estudado como uma possível alternativa na indústria petroquímica, e os resultados têm sido bastante satisfatórios. Porém, há que ter em conta que o polietileno é um plástico puro, enquanto os resíduos plásticos são uma mistura de vários polímeros, podendo conter também outros aditivos e impurezas que influenciam a degradação catalítica desses resíduos.

Tornou-se, então, apelativo o estudo e desenvolvimento de catalisadores que alcancem um melhor desempenho.

Assim, este estudo tem como objectivo o desenvolvimento de catalisadores mesoporosos, com propriedades ácidas para converter resíduos plásticos. Submeter-se-á, desta forma, o zeólito HZSM-5 a tratamentos de dessilicação e avaliar-se-á o seu desempenho.

Os resíduos de plástico em causa, resíduos de cabos eléctricos, são uma mistura de vários compostos.

Analisar-se-á também a influência da presença de um hidrocarboneto, mais especificamente o pentaconano, n-C₅₀, na actividade dos catalisadores, numa mistura com os resíduos plásticos.

1. Estudo Bibliográfico

1. Estudo Bibliográfico

1.1. Polímeros

O termo polímero provém do grego, da junção de *poli* (muitos) e *meros* (partes). Este conceito foi introduzido em 1833 pelo sueco Jöns Jakob Berzelius. [1]

Os polímeros são macromoléculas, naturais ou sintéticas, de elevado peso molecular, constituídas por unidades mais pequenas que se repetem, os monómeros, ligados covalentemente entre si. [2,3]

Um polímero pode ser expresso por: [5]



Onde RU é a unidade repetitiva e n é o número de unidades presentes no polímero.

Estas macromoléculas são normalmente constituídas por átomos de carbono, hidrogénio, azoto, oxigénio, e flúor e outros elementos não metálicos. [4]

Os polímeros são resultado de reacções de polimerização que envolvem a combinação química dos monómeros, originando assim longas cadeias moleculares. [5]

Relativamente à nomenclatura, de acordo com a IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*, os polímeros são designados pelo prefixo “poli” seguido do nome da unidade repetitiva colocada entre parêntesis. [6]

Actualmente é difícil imaginar a vida quotidiana sem a presença dos polímeros, tendo uma utilização vastíssima, como na indústria automóvel, embalagens, revestimentos e vestuário.

1.1.1. Classificação dos Polímeros

Os polímeros apresentam uma grande variedade de estruturas, e como tal, a sua classificação é um factor muito importante a ter em conta na reciclagem, uma vez que a sua degradação está relacionada com as suas propriedades. [5]

Estas macromoléculas podem ser classificadas de acordo com vários métodos, entre os quais: quanto à sua composição química, à sua origem, ao comportamento térmico.

Relativamente à sua composição química, tem-se um homopolímero quando as unidades repetitivas são todas iguais. Diz-se copolímero quando as unidades repetitivas são diferentes entre si.

Quanto à sua origem, os polímeros podem ser naturais, semi-sintéticos e sintéticos. Os polímeros naturais provêm da natureza como é o caso da celulose, amido, algodão, quitina. Os semi-sintéticos obtêm-se através de transformações químicas de polímeros naturais, como o nitrato de celulose, acetato de celulose. Por fim, os polímeros sintéticos são produzidos pelo homem, através de processos de transformação, como reacções químicas, e têm-se como exemplos o Nylon, PET, PVC, polietileno. [3]

A classificação mais vulgar é a que considera o comportamento térmico dos polímeros. De acordo com esta classificação, os polímeros dividem-se em termoplásticos, termoendurecíveis e elastómeros.

Os termoplásticos toleram vários ciclos térmicos, isto é, quando aquecidos até à sua temperatura de fusão, após arrefecimento, retomam as suas características iniciais. São polímeros lineares ou ramificados. [3] Devido a esta propriedade, estes materiais são reciclados com maior facilidade.

Os termoplásticos podem ser classificados como polímeros cristalinos ou amorfos. Relativamente aos cristalinos, estes apresentam a sua estrutura molecular bem definida ordenada enquanto os amorfos não apresentam qualquer ordem estrutural, uma vez que as cadeias não se dispõem linearmente, tendo assim uma estrutura aleatória. Os polímeros amorfos são transparentes e possuem uma rigidez e fragilidade próxima às do vidro. Os polímeros termoplásticos são os mais utilizados pois apresentam uma grande diversidade de aplicações e produtos. Entre os mais usados encontram-se o polietileno (PE), polipropileno (PP), policloreto de vinilo (PVC) e polietileno tereftalato (PET). [5]

Os termoendurecíveis toleram apenas um ciclo térmico. São polímeros fortemente reticulados, sem temperatura de fusão definida, uma vez que a essa temperatura se degradam por quebra da reticulação. [3] Têm-se como exemplos as resinas epóxi, resinas de poliuretano, silicones e poliamidas. [3,5]

Os elastómeros são fracamente reticulados, sofrem uma grande deformação sob baixas tensões aplicadas. Mas eliminada a tensão retomam a sua dimensão inicial. Podem ser de origem natural ou sintética. [3] Estes polímeros apresentam uma estrutura macromolecular constituída por longas cadeias, enroladas e torcidas entre si, sendo o que lhe confere a grande flexibilidade. [1] As borrachas, muito usadas na fabricação de pneus, são a principal classe dos elastómeros. [5]

1.1.1. Plásticos – Enquadramento Geral

O termo plástico é, normalmente, considerado equivalente à palavra polímero. Contudo, os plásticos são materiais poliméricos, mas nem todos os polímeros são plásticos.

Os plásticos não são materiais recentes. Em 1947, Shonbein produziu a primeira resina termoplástica, o nitrato de celulose, através da reacção da celulose com ácido nítrico. No entanto, a aceitação e comercialização dos plásticos só começou durante a Segunda Grande Guerra, quando faltavam polímeros naturais, como a borracha natural.

Os plásticos são sintetizados maioritariamente a partir de derivados do petróleo. O contínuo aumento na procura dos plásticos deve-se a algumas características especiais destes materiais: são sólidos de baixa densidade, tornando possível a produção de objectos leves; têm baixa condutividade térmica e eléctrica, sendo por isso muito utilizados em isolamento; são facilmente moldáveis nas formas pretendidas; apresentam elevada resistência à corrosão e degradação, sendo materiais com elevada durabilidade, o que se pode tornar um incómodo; por último, mas talvez a mais importante, são materiais baratos. [5]

1.1.1.1. Tipos de Plásticos e suas Aplicações

Existem diferentes plásticos, com diferentes características, dependendo das utilizações e necessidades que deseja. Contudo, alguns destacam-se como o polietileno (PE) (polietileno de alta densidade, baixa densidade e linear de baixa densidade), o polipropileno (PP), o policloreto de vinilo (PVC), o poliestireno (PS), o politereftalato de etileno (PET) e o poliuretano (PUR). Estes representavam mais de 80% da procura de plásticos na Europa no ano de 2012. Segue-se a Figura 1.1 que ilustra a procura de plásticos na Europa em 2012.

Procura de Plásticos na Europa em 2012

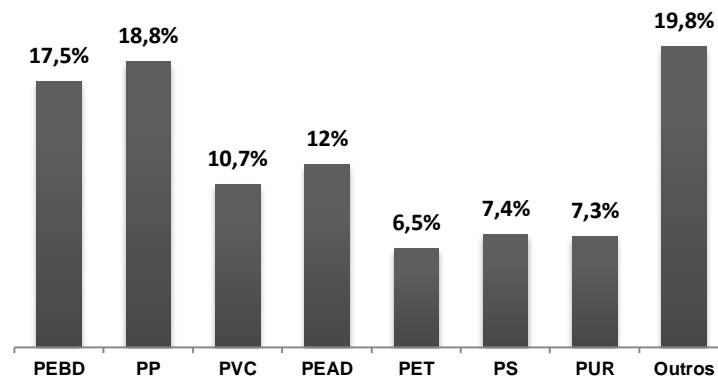


Figura 1.1 - Procura dos principais plásticos na Europa. Adaptado de APME. [7]

A Tabela 1.1 apresenta a descrição de algumas das principais propriedades dos polímeros mais consumidos, e respectivas aplicações

Tabela 1.1 – Principais propriedades e aplicações dos plásticos mais utilizados. [8]

Polímero	Principais Propriedades	Aplicações
Poliétileno (PE)	<ul style="list-style-type: none"> - Baixo Custo - Elevada Resistência Mecânica - Maciez e Flexibilidade - Excelentes Propriedades Isolantes - Baixa Permeabilidade à água - Atóxico - Inodoro 	<p>PEBD: filmes, laminados, recipientes, embalagens, brinquedos, isolamento de fios.</p> <p>PEAD: garrafas, brinquedos, filmes, materiais hospitalares, tubos, tanques de combustível automóvel.</p>
Polipropileno (PP)	<ul style="list-style-type: none"> - Baixo Custo - Elevada Resistência química e a solventes - Fácil moldagem e coloração - Alta resistência à fractura por flexão ou fadiga - Boa resistência ao impacto - Boa estabilidade térmica - Maior sensibilidade à luz e a agentes de oxidação 	Brinquedos, recipientes para alimentos, remédios, produtos químicos, carcaças para electrodomésticos, tubos para canetas, filmes orientados, carpetes, seringas de injeção, material hospitalar esterilizável, autopeças.
Poliestireno (PS)	<ul style="list-style-type: none"> - Fácil processamento - Fácil coloração - Baixo custo - Alta resistência a ácidos - Baixa resistência a solventes orgânicos, calor e intempéries 	Peças de máquinas e automóveis, estúdios de TV e rádio, aparelhos electrónicos, utensílios domésticos, brinquedos, isolantes térmicos, protector de equipamentos.
Poli(cloreto de vinilo) (PVC)	<ul style="list-style-type: none"> - Baixo custo - Elevada resistência à chama - O processamento exige algum cuidado 	Fabricação de tubos, carcaças de utensílios domésticos, revestimento de fios e cabos, composição de tintas, encerados de camiões.
Poli(tereftalato de etileno) (PET)	<ul style="list-style-type: none"> - Boa resistência mecânica, térmica e química - Boas propriedades de barreira - Absorção de oxigénio é 10 a 100 vezes menor que nos outros plásticos 	Garrafas para bebidas carbonatadas, óleos vegetais, produtos de limpeza, fibra, películas transparentes e altamente resistentes, resina para moldagem
Poliuretano (PU)	<ul style="list-style-type: none"> - Pode ser estendido para melhorar as suas propriedades - Resistência a rasgos e impactos - Estabilidade térmica 	Confecção de móveis, componentes para indústria automóvel, rádios, painéis.

Segue-se a Figura 1.2 com a procura dos plásticos por aplicações na Europa, em 2012.

Procura de Plásticos por aplicação em 2012

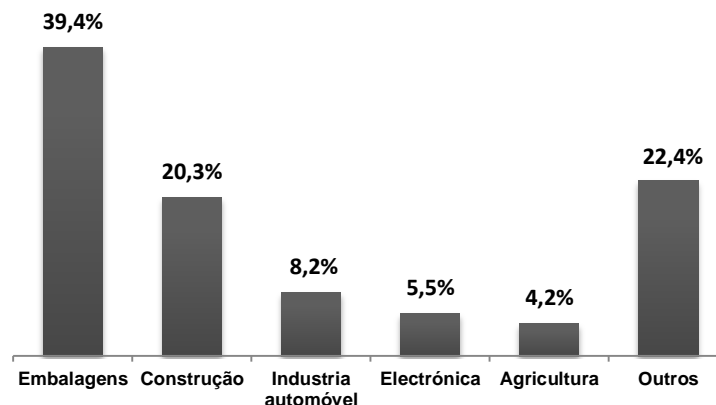


Figura 1.2 - Procura de plásticos na Europa por aplicação para um total de 45,9 Milhões de toneladas. Adaptado de APME. [7]

Verifica-se que a maior aplicação dos plásticos é a produção de embalagens, representando 39,4% do total da sua procura. Segue-se a área da construção como a segunda maior aplicação, representando 20,3% do total da procura Europeia. A indústria automóvel é o terceiro maior sector com uma percentagem de 8,2% do total. As aplicações electrónicas e agrícolas representam respectivamente 5,5% e 4,2% do total. Outros sectores de aplicações, como produtos domésticos e de consumo, móveis e produtos médicos compreendem 22,4 % do total da procura de plásticos na Europa. [7]

1.1.1.2. Mercado dos Plásticos

Como já referido, dado a vastíssima gama de aplicações dos plásticos, o seu baixo custo e as propriedades que os caracterizam, a produção de plásticos disparou nos últimos 60 anos.

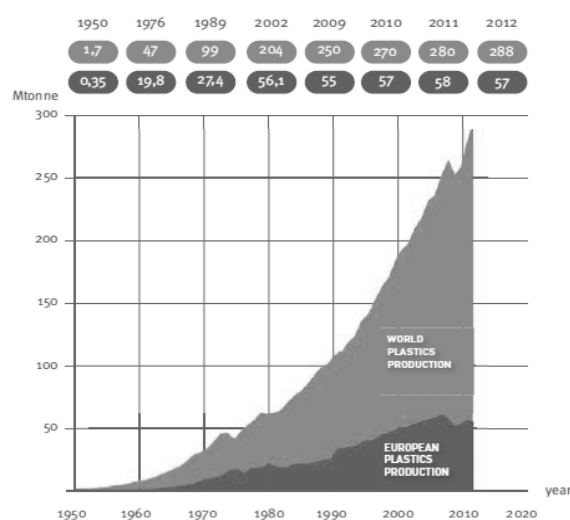


Figura 1.3 - Produção de plásticos desde 1950 até 2010 [7]

Mundialmente, desde 1950 até ao ano 2012 a produção de plástico teve um aumento exponencial, em aproximadamente 286,3 milhões de toneladas. Relativamente ao continente

Europeu, nesse mesmo período, a produção aumentou em cerca 56,7 milhões de toneladas. Note-se que na Europa, devido à grave situação económica, a produção de plásticos diminuiu 3% do ano 2011-2012. [7]

Fez-se, assim, uma análise detalhada às principais potências mundiais, de forma a analisar com maior detalhe a produção mundial de plásticos.

Produção Mundial de Plásticos em 2012

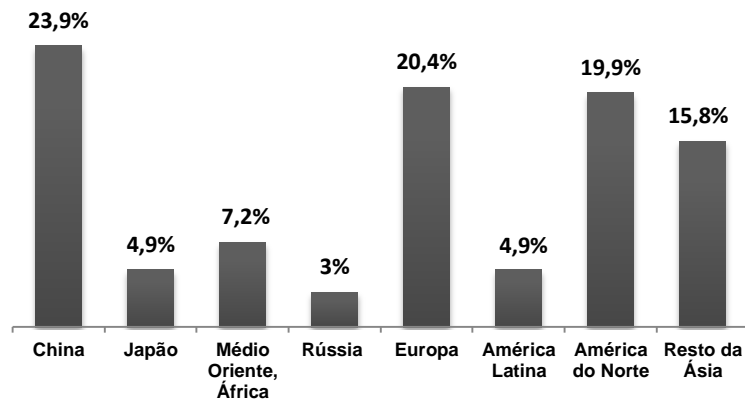


Figura 1.4 - Principais regiões produtoras de plásticos para um total de aproximadamente 241 Milhões de toneladas. Adaptado de APME. [7]

A China é, notoriamente, o principal produtor de plásticos com 23,9%. O resto da Ásia (incluindo o Japão) é responsável por um 20,7% da produção adicional. O continente Europeu é responsável por 20,4% da produção total do mundo.

1.1.1.4. Impacto Ambiental dos Resíduos Plásticos

Tal como se referiu no breve estudo de mercado dos plásticos, a produção destes tem aumentado abruptamente de forma a acompanhar a incessante procura. Este aumento gera, consequentemente, um enorme crescimento de resíduos plásticos. Estes resíduos acarretam consequências negativas para o planeta. Aquando do ciclo de vida dos produtos, onde se inclui a fase de recuperação, estão associados elevados consumos energéticos, o que faz disparar as emissões gasosas. [9]

Existem várias medidas de gestão destes resíduos. Segundo os dados da *Association of Plastics Manufacturers in Europe* (APME), para um total de 25,2 milhões de toneladas de resíduos plásticos, cerca de 38,1% [7] são depositados em aterro e, não sendo a maioria biodegradável, podem permanecer no ambiente durante anos, mesmo séculos. E é esta acumulação que causa um grave problema ambiental. A outra grande fatia de resíduos plásticos, 35,6% [7], é convertida em energia, nomeadamente através de incineração. A incineração é uma medida de gestão de resíduos que permite reduzir a massa e o volume destes, e ainda eliminar agentes patogénicos. Assim, faz-se a recuperação do potencial energético dos resíduos a incinerar, para a produção de electricidade e/ou calor. Este sistema de tratamento é vantajoso para materiais com elevado poder calorífico, como os plásticos. [9] No entanto, apesar de esta estratégia ser mais vantajosa relativamente à deposição em aterro, uma vez que se atribui algum valor aos resíduos, é ainda uma tecnologia que representa elevados custos ambientais e económicos. Finalmente, a última fatia dos resíduos plásticos, 26,3% [7] é reciclada. A reciclagem consiste na conversão de resíduos em matérias-primas para o fabrico de novos produtos. [9] Pode dividir-se a reciclagem em dois grandes grupos:

reciclagem mecânica e reciclagem química. A reciclagem mecânica de materiais plásticos consiste numa sequência de vários processos físicos. Já a reciclagem química baseia-se na decomposição dos polímeros através de calor e/ou agentes químicos. A despolimerização é um processo de reciclagem química.

1.1.2. Despolimerização

A despolimerização consiste, essencialmente, em promover a reacção inversa que deu origem ao polímero, de forma a quebrar as ligações existentes entre os seus monómeros constituintes [9], originando, assim, uma ou mais moléculas de estrutura menos complexa.

1.1.2.1. Pirólise do Polietileno

A pirólise consiste numa reacção de decomposição, que ocorre a temperaturas elevadas, levando, assim, à formação de moléculas mais pequenas através da quebra dos compostos iniciais. Quando do aquecimento de um polímero, os processos químicos que ocorrem dependem da temperatura de aquecimento, da velocidade de aquecimento, da atmosfera em que este ocorre, etc. Depois do primeiro passo da reacção de pirólise, ocorrem, normalmente, uma série de passos seguintes. Os produtos da pirólise podem ainda reagir entre si e formar novos compostos. [10]

Contudo, a degradação térmica de resíduos plásticos exige temperaturas muito elevadas, tornando-se assim num processo caro. Este método pode ser melhorado através da adição de catalisadores, nomeadamente, zeólitos. [11]

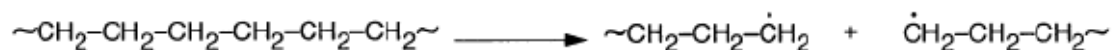
1.1.2.1.1. Mecanismo Reaccional

Cracking térmico

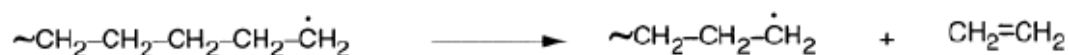
Estruturalmente, o polietileno é formado por um grande número de moléculas mais pequenas, os monómeros, covalentemente ligados entre si, originando assim uma longa cadeia polimérica. Assim, quando o calor fornecido à molécula excede as suas diferentes energias dissociativas, ocorre a quebra das ligações, desintegrando a longa cadeia do polietileno em fragmentos mais pequenos.

Pode-se descrever o mecanismo de reacção para a degradação térmica através das seguintes etapas: [11]

- **Iniciação:** A iniciação pode ocorrer numa posição aleatória da cadeia.

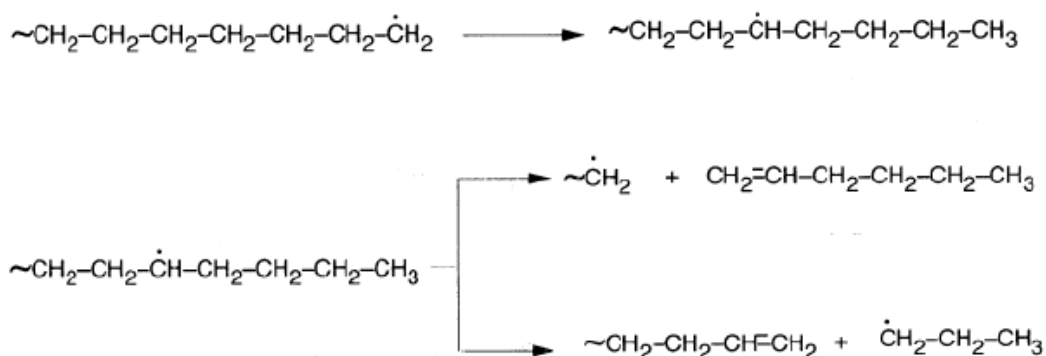


- **Propagação:** Consiste na liberação de fragmentos de monómeros olefínicos formados a partir dos radicais primários, por quebra das ligações β .

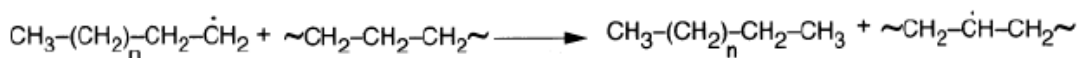


- **Reacção de transferência de hidrogénio:** Podem ocorrer através de processos intermoleculares (temperaturas mais baixas) ou intramoleculares (temperaturas mais elevadas). A transferência de hidrogénio intramolecular leva a radicais secundários mais estáveis. A subsequente quebra da ligação β desses radicais secundários contribui para a etapa de propagação do mecanismo de cadeia radicalar, uma vez que neste processo se produz um novo radical primário. Além disso, podem formar-se, ainda, radicais secundários a partir de hidrogénio, através da captação da reacção de transferência intermolecular entre um radical primário e um fragmento polimérico. Neste caso, ocorre uma reacção de formação de um alceno.

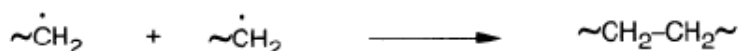
Tranferência de Hidrogénio, Intramolecular



Tranferência de Hidrogénio, Intermolecular



- **Terminação:** Ocorre de um modo biomolecular, com o acoplamento de dois radicais primários.



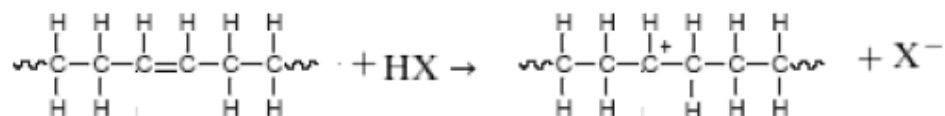
Cracking Catalítico

O cracking catalítico é um dos processos mais importantes na indústria de refinação de petróleo. Tem como objectivo transformar as fracções pesadas resultantes da destilação do petróleo em gasolina ou olefinas leves C3-C4. É crucial a utilização de catalisador, uma vez que diminui a temperatura do processo, reduzindo assim a energia consumida e, melhorando também a qualidade da produção e do rendimento do mesmo. Utilizam-se preferencialmente zeólitos devido à sua elevada actividade intrínseca (elevado número de centros ácidos e centros com elevada força ácida), e à sua boa selectividade para a produção de gasolinas.

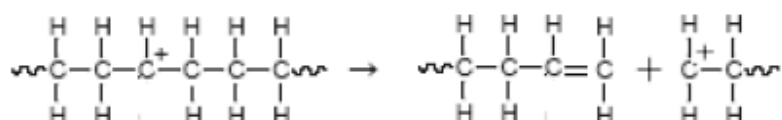
Enquanto o cracking térmico ocorre por meio de um mecanismo de radicais livres, o cracking catalítico acontece por formação de carbocátions. Estes iões de hidrocarbonetos, que apresentam apenas uma carga positiva, actuam como intermediários reaccionais, reagindo ao entrar em contacto com catalisadores possuindo acidez de Brønsted (centros dadores de prótons) ou de Lewis (centros aceitadores de electrões). [1]

O mecanismo de degradação catalítica do polietileno pode ser descrito pelas seguintes etapas: [11]

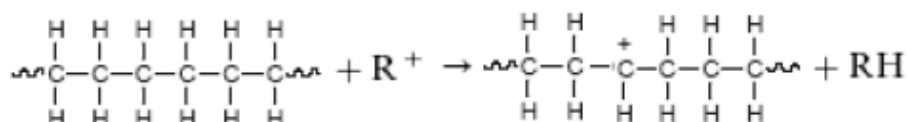
- **Iniciação:** A iniciação pode ocorrer em determinados locais defeituosos das cadeias poliméricas. Por exemplo, uma ligação olefínica pode ser convertida num ião carbónio na cadeia por adição de prótons:



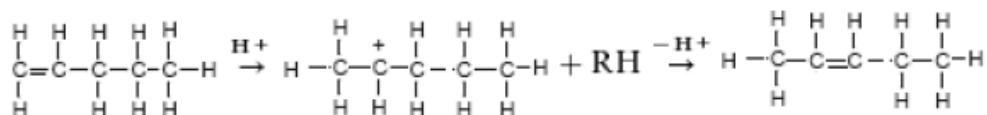
De seguida, a cadeia polimérica pode ser fragmentada através da quebra da ligação β .



Pode, também, ocorrer iniciação, se houver abstracção de um ião hidreto por iões carbónio de baixo peso molecular (R^+).



- **Propagação:** O peso molecular da cadeia pode ser reduzido através de sucessivos ataques de centros ácidos ou outros iões de carbono e fragmentação da cadeia, formando, assim, uma fracção de oligómeros (aproximadamente C30-C80). A fragmentação desta fracção produzida ocorre, provavelmente, por quebra directa da ligação β de iões carbónio no final da cadeia. Isto, por um lado leva à formação de gases, por outro a uma fase líquida (C10-C25).
- **Isomerização:** Os iões carbónio intermediários podem sofrer um rearranjo por mudanças dos átomos de hidrogénio e de carbono, conduzindo a, por exemplo, uma ligação dupla de isomerização de olefinas.



Outras reacções de isomerização importantes são a troca do grupo metilo e a isomerização de hidrocarbonetos saturados.

- **Aromatização:** Alguns iões carbónio intermediários podem sofrer reacções de ciclização. Exemplo disso é quando a abstracção do ião hidreto ocupa o primeiro lugar de uma olefina numa posição de vários átomos de carbono sem ligação dupla, ocorrendo, assim, a formação de um ião carbónio olefínico.

Se o processo for claramente mais rápido, X é um catalisador. O catalisador intervém, no mecanismo, mas é regenerado no fim de cada ciclo reaccional. Note-se que a duração prática de um catalisador é limitada, podendo ocorrer várias formas de desactivação, contudo o tempo de vida do catalisador activo é sempre muito maior que a duração do ciclo reaccional. [13]

A catálise pode ser dividida em três categorias principais:

Catálise Homogénea - o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase.

Catálise Heterogénea - o catalisador constitui uma fase separada. Neste caso a reacção química ocorre na interface entre as duas fases, e a sua velocidade será, em princípio, proporcional à área respectiva. Em catálise heterogénea são possíveis diversas combinações de fases, mas geralmente o catalisador é um sólido, enquanto os reagentes e produtos se distribuem por uma ou mais fases fluidas.

Catálise enzimática - esta tem um carácter intermédio entre os dois anteriores. O catalisador é uma macromolécula (enzima) que por um lado se pode considerar dispersa juntamente com os reagentes formando uma só fase, mas por outro já é suficientemente grande para se poderem considerar centros activos na sua superfície.

1.2.1. Catalisadores

Os catalisadores podem ser gases, líquidos ou sólidos. A maioria dos catalisadores industriais encontra-se no estado sólido ou líquido. A importância dos catalisadores na indústria química é evidente, sendo que cerca de 75% dos produtos químicos são produzidos com o auxílio de catalisadores.

A maioria dos processos petroquímicos, como etapas de purificação, refinação e transformações químicas requerem catalisadores. São, também, muito empregues em medidas de protecção ambiental, como no controlo do escape dos automóveis, purificação de efluentes gasosos de centrais eléctricas.

Além de acelerarem as reacções, os catalisadores têm outra propriedade importante, influenciam a selectividade das reacções. Isto significa que se podem obter produtos completamente diferentes a partir de um material de partida, utilizando diferentes sistemas de catalisador. [14]

1.2.2. Propriedades dos Catalisadores

As principais propriedades dos catalisadores são a selectividade, actividade e estabilidade e regenerabilidade.

O termo “selectividade” é usado para comparar as velocidades relativas de duas ou mais reacções simultâneas. É a propriedade mais importante de um catalisador industrial, uma vez que na maioria dos processos existe a possibilidade de ocorrerem reacções secundárias, pretendendo-se que o catalisador favoreça um dos produtos possíveis.

A actividade do catalisador pode exprimir-se pela velocidade da reacção que este catalisa, embora se possam utilizar, por vezes, outras medidas de actividade relativa, como a temperatura necessária para se atingir determinada conversão; a temperatura necessária para se obter uma dada especificação do produto; o tempo de contacto para o qual se obtém uma conversão pré-estabelecida; constantes cinéticas, etc.

Geralmente, os catalisadores sofrem uma perda de actividade ao longo da sua vida útil. Normalmente, quanto mais activo for o catalisador, menos selectivo é.

A estabilidade do catalisador é fundamental para que este possa ter uma vida útil longa, e é determinada pela estabilidade das diversas fases sólidas e pela sua resistência aos diversos

processos de desactivação. [13] Quando um catalisador perde actividade durante um processo pode, muitas vezes, ser regenerado antes que seja definitivamente substituído. A facilidade de regeneração de um catalisador é uma das propriedades que pode determinar o sucesso ou insucesso de um processo catalítico. Geralmente o tempo de vida de um catalisador é um factor crucial para a economia de um processo. [13,14]

É importante referir ainda as propriedades mecânicas e térmicas. Em processos industriais, é vital que um catalisador apresente uma elevada resistência à compressão para poder suportar as cargas a que fica sujeito (pressão e peso do próprio leito) e para evitar a sua desagregação durante as cargas e descargas de reactores. Outra característica fundamental de um catalisador, nomeadamente em processos fortemente endotérmicos ou exotérmicos, é a sua condutibilidade térmica. Uma boa condutibilidade favorece as transferências de calor e ajuda a diminuir os gradientes de temperatura. [13]

1.2.3. Desactivação dos Catalisadores

O papel do catalisador é aumentar a velocidade da reacção sem ser consumido. No entanto, existem vários mecanismos de desactivação que podem limitar a sua vida útil, como já referido. As causas de desactivação dos catalisadores podem classificar-se em três grupos: [13]

- Envenenamento: ocorre adsorção química forte de impurezas da alimentação sobre os centros activos do catalisador. Estas impurezas tecnicamente e/ou economicamente são impossíveis de remover e podem adsorver, de modo irreversível, nos centros activos, em competição com as espécies reagentes, traduzindo-se assim numa diminuição da actividade. Naturalmente, o número de centros activos por unidade de área diminui. Os processos podem, também, sofrer modificações de selectividade, uma vez que as várias reacções são afectadas de diferente modo pela adsorção do veneno no catalisador.
- Incrustação ("fouling"): deposição de material não reactivo (por exemplo coque, essencialmente substâncias carbonadas, e materiais inorgânicos) sobre a superfície do catalisador, bloqueando o acesso ao interior da estrutura porosa. Em processos industriais, a acumulação de coque aumenta a queda de pressão em reactores. Este factor determina em muitos casos a paragem de operações de forma a regenerar o catalisador. Outra possível consequência é a desintegração dos grãos do catalisador. Este fenómeno implica a diminuição da área específica e eficiência do catalisador
- Transformações no estado sólido: esta categoria abrange as reacções químicas entre as diversas fases sólidas como componentes da fase gasosa, as transformações estruturais e a sinterização. A sinterização inclui todos os processos dependentes da temperatura que conduzem ao crescimento das partículas dos catalisadores. Estes processos, normalmente, originam sobreaquecimentos excessivos, causando uma diminuição da área específica do catalisador.

1.3. Zeólitos

Historicamente, os zeólitos apareceram em 1756 quando um mineralogista Sueco, Axel Fredrik Crönstedt recolheu cristais de um novo tipo numa mina de cobre e verificou que libertavam

gases por aquecimento, parecendo ferver. Denominou-os de zeólitos, junção das palavras gregas *lithos* (pedra) e *zéō* (ferver).

Durante muitos anos, os zeólitos despertaram a atenção somente de geólogos e mineralogistas que se interessavam pela beleza que os cristais apresentavam. No início do Século XX surgiram as primeiras aplicações dos zeólitos em permuta iónica e em adsorção, nomeadamente na secagem de misturas gasosas. Mas só na década de 60 se utilizou pela primeira vez os zeólitos num processo catalítico industrial, o cracking catalítico de hidrocarbonetos. Este feito causou um grande impacto na indústria de refinação de petróleo e petroquímica. Assim, muitos investigadores tentaram a sua sorte na tarefa de reprodução por síntese, zeólitos naturais em formas mais puras e também na síntese de novos zeólitos. [15] Estes são produzidos a partir de síntese hidrotérmica durante um processo de cristalização. Os cristais formam-se a partir de espécies dissolvidas, fontes de sílica e de alumínio, numa solução em meio alcalino. O zeólitos sintéticos são mais usados, comercialmente, do que os naturais devido à sua pureza cristalina e uniformidade no tamanho de partícula, sendo mais fácil ajustar propriedades, tais como a dimensão das cristalites, composição, polaridade, entre outros. [16,17]

A eficiência dos zeólitos em catálise deve-se a algumas características especiais: [18]

- Elevada área superficial e capacidade de adsorção;
- Propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicos a altamente hidrofílicos;
- Uma estrutura que permite a criação de centros activos, tais como centros ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- Tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria;
- Uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de selectividade de forma, *i.e.*, selectividade de reagente, de produto e de produtos intermediários.

As propriedades destes materiais também podem variar conforme a aplicação desejada, ou seja, é possível controlar o tamanho dos poros, a força e a concentração dos centros ácidos, durante a sua síntese.

1.3.1. Estrutura

Os zeólitos são aluminosilicatos cristalinos, cuja estrutura tridimensional apresenta uma porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, sendo as aberturas dos poros variáveis de 3 a 10Å, conforme o tipo de estrutura.

Os elementos estruturais de base são os tetraedros AlO_4^- e SiO_4 , ligados entre si pelos quatro vértices de oxigénio, originando assim uma estrutura microporosa. [13]

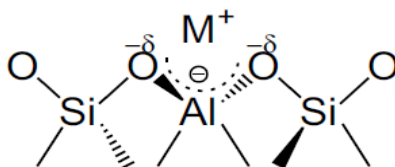


Figura 1.5 - Estrutura do zeólito. [19]

Podem ser representados pela seguinte fórmula empírica genérica:

$$M_{x/n} \cdot [(AlO_4)^- (SiO_4)_y] \cdot mH_2O$$

Onde n é a valência do catião M , $x+y$ o número total de tetraedros AlO_4^- e SiO_4 por malha elementar, y/x a razão atômica Si/Al , que pode variar desde o valor mínimo 1, até infinito, e m representa o número total de moléculas de água. [15]

A maior parte dos zeólitos pode ser classificada em três categorias, definida pelo número de átomos de oxigénio (ou átomos T) presentes nas aberturas dos microporos mais largos. [13,20,21]:

- Zeólitos de poros pequenos: aberturas com 8 átomos T e diâmetros livres de 0,30 a 0,45nm;
- Zeólitos de poros intermédios: aberturas com 10 átomos T e diâmetros livres de 0,45 a 0,60nm (é o caso do zeólito ZSM-5);
- Zeólitos de poros largos: aberturas com 12 átomos T e diâmetros livres de 0,60 a 0,80 nm.

A resistência da estrutura de um zeólito depende fundamentalmente da razão sílica-alumina e da natureza dos catiões de compensação, e para conseguir estabilizá-la estes são submetidos a tratamentos térmicos a temperaturas elevadas, normalmente sob corrente de ar seco mas que diferem conforme o tipo de zeólito. [13]

1.3.2. Acidez

O conhecimento dos centros ácidos é fundamental para interpretar a actividade e selectividade, de modo a permitir relacionar as propriedades catalíticas com as propriedades ácidas. [13]

Para caracterizar a acidez dos zeólitos é necessário ter em conta a natureza, o número e a força dos centros ácidos. [22]

Quanto à natureza, existem dois tipos de centros ácidos: centros de Brönsted, também chamados por centros protónicos, dadores de protões, e centros de Lewis, normalmente iões não completamente coordenados, aceitadores de electrões (o ião alumínio é um dos exemplos mais apontados como centro de Lewis).

Os centros de Brönsted são responsáveis pelas transformações mais difíceis de hidrocarbonetos tais como a isomerização e cracking de alcanos, isomerização e dismutação de aromáticos. Os centros de Lewis, sozinhos, não parecem ter actividade catalítica, mas associados aos centros de Brönsted aumentam a força e actividade desses centros.

Em catálise ácida, a actividade dos centros protónicos depende da sua localização (acessibilidade) e, por vezes, da sua proximidade. [13]

Relativamente à localização dos centros activos, os que se encontram em microporos demasiado pequenos para serem acessíveis às moléculas de reagente são inactivos. Mesmo para os centros acessíveis, a actividade pode ser bastante afectada quer por limitações difusionais, quer por impedimentos estereoquímicos à formação de intermédios reaccionais e/ou estados de transição, ou aumentada pelo confinamento das moléculas de reagente nos microporos. [13,23]

A força ácida de um centro pode ser medida pela energia de ligação adsorvato-adsorvente quando se utilizam adsorbatos básicos, como o amoníaco. [22].

A proximidade dos centros protónicos tem, também, efeito sobre a sua força. O aumento da força ácida com a diminuição da densidade dos centros explica-se pela maior electronegatividade do Si comparativamente à do Al. A força ácida atinge o seu valor máximo desde que os centros ácidos estejam isolados, isto é, quando não existirem na rede átomos de Al vizinhos. [13]

A reactividade e selectividade dos zeólitos são também determinadas pela quantidade e força de centros ácidos (quanto maior é a força ácida, maior será a actividade do catalisador). [24]

Existem alguns métodos de caracterização da acidez. No entanto, para ser possível caracterizar eficazmente a acidez de um catalisador é necessário utilizar uma combinação de várias técnicas. [22] Segue-se a descrição do método de dessorção a temperatura programada.

TPD-NH₃ – Determinação da força dos centros ácidos

Aplica-se o método de dessorção a temperatura programada (TPD) para determinar a distribuição da força ácida e o número total de centros activos existentes na superfície. Este método não permite distinguir a natureza dos centros ácidos (Lewis ou Brønsted). Esta técnica é muito utilizada na caracterização da acidez, em particular, com a molécula de amónia, por ter um tamanho reduzido e uma basicidade elevada. [22]

O objectivo da técnica é correlacionar a acidez (número e distribuição da força dos centros ácidos) com a actividade catalítica. A força de um centro ácido pode ser aproximada pela energia de activação de dessorção da amónia, cujo valor absoluto pode ser assumido como sendo igual à entalpia de adsorção da amónia.

A obtenção da distribuição da força ácida a partir do perfil de TPD-NH₃ requiere a sua desconvolução em vários componentes caracterizados pelo número e força dos centros ácidos. Considera-se que dessorção de uma série dos centros ácidos, com energia uniforme, assume uma cinética de primeira ordem irreversível, expressa pela lei de Arrhenius: [25]

$$\frac{dq_i}{dt} = -k_i \cdot e^{Ea_i^{NH_3}/RT} \cdot q_i$$

Onde q_i é a quantidade de centros que estão ocupados por moléculas de amónia no tempo t , k_i é o factor pré-exponencial, $Ea_i^{NH_3}$ é a energia de activação da dessorção da amónia, R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura absoluta.

Os centros ácidos num zeólito têm diferentes forças ácidas, dependendo da existência de diferentes locais e ambientes para cada centro ácido. Assim, o termograma experimental de TPD-NH₃ consiste na sobreposição de várias curvas de dessorção, mais ou menos discretas, correspondentes a diferentes centros ácidos que estão presentes na superfície do catalisador. A desconvolução do espectro de TPD em vários componentes deve, assim, permitir a determinação da distribuição da força dos centros ácidos. Por esta razão, pode ser usada uma gama de energias discretas, em pelo menos o intervalo de valores de energias de activação de dessorção que, no limite pode ser um processo contínuo. Consequentemente, para descrever uma curva de TPD, é necessário considerar que a velocidade de dessorção observável de um sólido corresponde à soma de contribuições de todos os tipos de centro:

$$\frac{dq}{dt} = \sum_{i=1}^n -k_i \cdot e^{Ea_i^{NH_3}/RT} \cdot q_i$$

A fim de simplificar o problema da obtenção do valor inicial de q_i , o factor pré-exponencial deve ser um valor conhecido. Este factor pode estar em função da energia de dessorção correspondente, como é proposto por Hashimoto:

$$k_i = \alpha \cdot e^{\beta \cdot Ea_i^{NH_3}}$$

Onde α e β são parâmetros que podem ser considerados constantes para a mesma família de zeólitos. Para a família do zeólito ZSM-5, estes parâmetros já foram determinados: $\alpha=4,5 \text{ s}^{-1}$ e $\beta=0,11 \text{ mol.KJ}^{-1}$. [25]

1.3.3. Selectividade de Forma

Os zeólitos diferenciam-se de outros sólidos porosos por apresentarem selectividade de forma. [18] O conceito de selectividade de forma, proposto por Weisz e Frilet [21], teve um grande impacto na evolução de processos catalisados por zeólitos. A selectividade tem um papel fundamental, independentemente das reacções e tipo de catálise envolvida. Esta abrange efeitos geométricos, como a falta de espaço para algumas reacções, e efeitos cinéticos relacionados com a difusão molecular. Os centros ácidos presentes na superfície, não apresentam qualquer tipo de selectividade de forma, o que pode comprometer o rendimento global de alguns processos catalíticos. A selectividade de forma dos zeólitos resulta da maioria dos seus centros activos se encontrarem nas cavidades, nos canais do sistema poroso dos zeólitos ou nas intersecções de canais, cuja forma e dimensões são da mesma ordem de grandeza das moléculas reagentes, produtos de reacção e produtos intermediários. [15,21]. Estes poros são como autênticos nanoreactores [21], e a sua disposição nas cristalites, assim como o seu tamanho e forma podem determinar a estabilidade, a velocidade e a selectividade das reacções. A este efeito da forma dos poros dos zeólitos adicionam-se as características dos centros activos. [13]

Existem fundamentalmente três grandes tipos de selectividade de forma: [15]

- Para os reagentes: as aberturas de alguns zeólitos permitem somente a uma parte das moléculas reagentes difundir-se e atingir os centros activos.
- Para os produtos: alguns dos produtos formados dentro dos poros são demasiado volumosos para se difundirem para o exterior. Esses produtos são convertidos em moléculas mais pequenas ou então desactivam o catalisador por bloqueamento da saída dos poros.
- Para os produtos intermediários: determinadas reacções são impedidas, pois os produtos intermediários são demasiado volumosos para o espaço existente nas cavidades e poros da estrutura zeolítica.

1.3.4. Dessilicação

Devido ao carácter microporoso dos zeólitos, a difusão, quer das moléculas, reagentes em direcção aos centros activos, quer a dos produtos em direcção ao exterior está condicionada, influenciando negativamente o desempenho catalítico. Como consequências típicas tem-se menores actividades catalíticas e desactivação do catalisador por formação de coque. Deste modo, é possível melhorar o desempenho dos zeólitos como catalisadores, tornando-os mais eficientes, se forem criadas as condições para melhorar a acessibilidade aos centros activos e diminuir os percursos difusionais nos microporos. [17] Assim, várias propostas já foram abordadas para obter as características mencionadas: [26]

- Síntese de zeólitos com grandes cavidades, que facilitam o transporte para os centros activos;
- Síntese de zeólitos com nanocristais, que aumentam a área superficial externa e encurtam os percursos de difusão;
- Preparação de materiais compósitos, que consistem essencialmente num suporte mesoporoso. Os mesoporos facilitam o transporte das moléculas e conferem uma área superficial suficiente para a imobilização do zeólito como fase activa;

- Preparação de cristais delaminados para aumentar a área superficial externa. A delaminação de um zeólito em camadas conduz à formação de folhas finas facilmente acessíveis;
- Indução de mesoporosidade no interior da estrutura cristalina do zeólito, por meio de várias estratégias:

Carbon Templating: A síntese hidrotérmica do zeólito realiza-se na presença de uma fonte adicional de carbono. Após a calcinação, a fonte de carbono é queimada, deixando espaços vazios adicionais nos cristais dos zeólitos.

Desaluminação: Consiste na remoção selectiva de alumínio a partir da estrutura do zeólito. É um tratamento pós-síntese para estabilizar a estrutura dos zeólitos. Além disso, a extracção de alumínio conduz à formação de defeitos na estrutura cristalina, obtendo-se assim os mesoporos. A desaluminação pode ser efectuada por tratamento ácido, tratamento com vapor, ou utilização de agentes de complexação. [27] A remoção directa de átomos alumínio da rede e a sua possível migração para posições extra-rede tem impacto nas propriedades ácidas do zeólito. Nos zeólitos com maior teor em sílica, como as estruturas do tipo MFI, a baixa concentração de alumínio dificilmente irá induzir à obtenção de qualquer mesoporosidade, uma vez que são criados poucos defeitos na rede do zeólito. [26]

Dessilicação: Extracção de silício da estrutura dos zeólitos. Apesar dos grandes esforços feitos nas últimas décadas na área da desaluminação, existe ainda pouca informação disponível sobre a extracção de silício da estrutura do zeólito de forma a induzir mesoporosidade. Geralmente a maioria das estruturas zeolíticas contêm maior teor de silício do que de alumínio, e em concordância com este facto seria mais fácil a formação de poros adicionais por remoção de silício. Além disso, em contraste com a desaluminação, que reduz significativamente o número de centros ácidos no catalisador, os impactos nas propriedades ácidas são menores. [27]. A dessilicação é o método mais adequado para zeólitos do tipo MFI, como é o caso do zeólito ZSM-5. [28] Este tratamento ocorre em meio básico, utilizando soluções alcalinas, podendo ser usadas vários tipos de base, como por exemplo o hidróxido de sódio, o carbonato de sódio, hidróxido de amónia, hidróxido de potássio, entre outras, sendo que, o hidróxido de sódio é o meio mais utilizado para um desenvolvimento eficiente da mesoporosidade. [27,29] O tratamento alcalino por meio de hidróxido de amónia é altamente favorável em comparação com os hidróxidos de metais alcalinos, uma vez que fornece directamente o zeólito sob a forma de amónia. No caso de hidróxidos de metais é necessário um procedimento adicional, a permuta iónica com um sal de amónio, o qual após a calcinação subsequente conduz à forma ácida do zeólito. Porém, a alcalinidade fraca do hidróxido de amónia induz pouca mesoporosidade. O hidróxido de sódio é o meio alcalino mais utilizado para um desenvolvimento eficiente de mesoporosidade. [27]

O tratamento alcalino consiste na dissolução parcial dos cristais do zeólito, ocorrendo a remoção de silício, e consequentemente diminui a razão Si/Al. [17]

Neste tratamento, o ião hidróxido reage com o silício, originando hidróxido de silício que fica em solução, enquanto os átomos de oxigénio da rede do zeólito ficam protonados devido à água existente na solução.

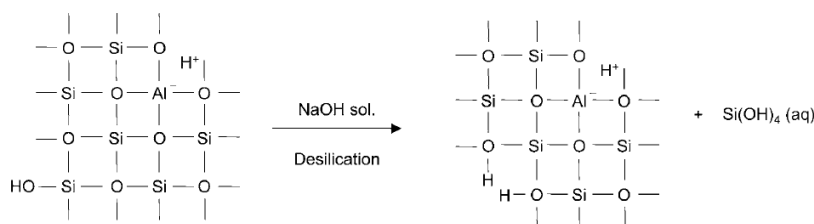


Figura 1.6 - Tratamento alcalino. [30]

Existem vários parâmetros que podem ser manipulados durante a dessilicação dos zeólitos de modo a otimizar as propriedades físico-químicas, tais como a razão Si/Al, a temperatura, o tempo e a concentração de base usada.

Quando a razão (Si/Al) é mais baixa, existe maior teor em Al, conduzindo a uma extracção de Si da rede mais limitada, e portanto menor geração de mesoporosidade. Contudo, quando a razão Si/Al é muito elevada, ocorre extracção não controlada de Si, levando à formação de mesoporos grandes. [26,28,31]

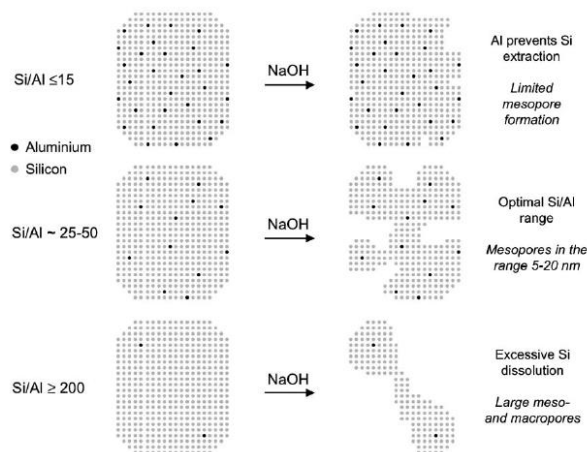


Figura 1.7 - Influência da razão Si/Al no tratamento de dessilicação de zeólitos MFI em soluções de NaOH [28]

Relativamente à temperatura, o aumento deste parâmetro induz a uma maior extracção de silício. Não se observam modificações nas propriedades porosas para temperaturas inferiores a 45°C, enquanto para temperaturas superiores, desenvolve-se porosidade e há maior volume mesoporoso. Analogamente verificou-se uma evolução semelhante de porosidade ao prolongar o tempo de tratamento, um tempo maior origina um desenvolvimento de mesoporosidade mais significativo. [26,28,29]

Quanto à concentração de hidróxido de sódio, constatou-se que para uma concentração baixa desenvolvem-se mesoporos de menores dimensões, apresentando tamanhos uniformes, não existindo qualquer modificação na estrutura dos microporos do zeólito. Quanto maior for a concentração da base, maior é a formação de mesoporos.

A extracção de Si, por tratamento em solução aquosa alcalina é um método promissor para aumentar a mesoporosidade em zeólitos, uma vez que a remoção selectiva das espécies siliciosas da rede do zeólito ocorre sem mudanças na estrutura zeolítica, tais como a microporosidade, e não altera as propriedades ácidas. Contudo, é necessário ter em atenção que aquando da dessilicação, as espécies de Si podem precipitar sobre a superfície dos cristais do zeólito, formando assim uma camada de sílica amorfa, que pode causar bloqueio dos poros. [17]

1.3.5. Zeólito ZSM-5

O zeólito ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil, 5 diz respeito ao quinto zeólito aluminosilicato preparado pela Mobil) [17,32] pertence à família de zeólitos de estrutura MFI (*Mobil Five*). [33] É o membro mais importante da família pentasil devido à sua actividade catalítica, estabilidade, força ácida e pelas suas aplicações comerciais. Caracteriza-se por um elevado teor de silício (relação Si/Al compreendida entre 10 e infinito). [20]

Possui poros formados por anéis de 10 membros, divididos em dois sistemas de canais elípticos. O primeiro, formado por canais rectos, tem dimensões $5,1 \times 5,7 \text{ \AA}$. O segundo sistema possui canais senoidais e tem poros de dimensões $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$. Estes canais cruzam-se, formando cavidades com cerca de 9 \AA . [33]

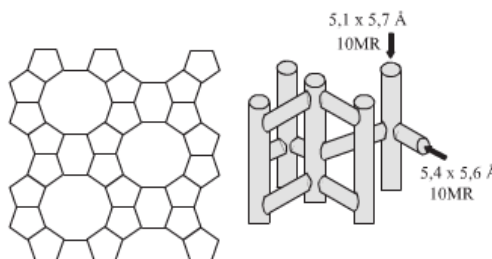


Figura 1.8 - Estrutura do zeólito ZSM-5. [34]

As principais propriedades catalíticas do ZSM-5 estão relacionadas com a sua estrutura característica. Com um tamanho de canal intermédio, possui propriedades de adsorção e difusão diferenciadas, não permitindo assim a difusão de moléculas muito volumosas. [33]

Este zeólito é muito utilizado na indústria petroquímica, sendo a selectividade de forma e propriedades ácidas os factores-chave do seu desempenho. [35] Apresenta um elevado grau de estabilidade térmica [19] e elevada resistência à desactivação pelo coque. [13]

Têm sido desenvolvidos alguns estudos, nomeadamente sobre alterações da estrutura, de forma a aumentar a sua eficiência. Um exemplo é a dessilicação, que consiste num tratamento alcalino capaz de alterar as partes amorfas do zeólito, criando mesoporos de tamanho uniforme. Estes mesoporos podem melhorar o seu desempenho catalítico, principalmente devido ao aumento da capacidade de difusão. [33]

2. Técnicas Experimentais

2. Técnicas Experimentais

Este capítulo apresenta os materiais e o método utilizado no estudo do cracking catalítico de resíduos plásticos. A principal técnica utilizada foi a Análise Termogravimétrica e a Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC).

Apresentam-se, ainda, os métodos utilizados no tratamento e caracterização dos zeólitos empregues no estudo.

2.1. Materiais

No presente estudo utilizaram-se resíduos plásticos, hidrocarboneto e catalisadores, que serão descritos nos seguintes subcapítulos.

2.1.1. Resíduos Plásticos

Durante o estudo recorreu-se a dois tipos de plásticos, o polietileno de alta densidade (PEAD) e resíduos de cabos eléctricos resultantes de uma mistura de diferentes polímeros.

O PEAD utilizado é um composto puro, não contém qualquer tipo de aditivos e foi fornecido graciosamente pela Borealis. Encontrava-se sob a forma de pó e, de acordo com o fornecedor, tinha um peso molecular $M_w \approx 290\,000$ ($\alpha = M_w/M_n \approx 20$) e índices de fluidez $MFI_5 = 0,39$ g/10 min, $MFI_{21} = 11,8$ g/10 min; $MFI_{21}/MFI_5 = 30$.

Os resíduos de cabos eléctricos foram fornecidos pela Pyroplas e, segundo o fornecedor, são constituídos principalmente por polietileno, polipropileno, alumínio, retardantes de chama, e negro de fumo.



Figura 2.1 – Amostra de PEAD.



Figura 2.2 – Amostra de Resíduos de cabos eléctricos.

2.1.2. Hidrocarboneto

O Hidrocarboneto utilizado no estudo foi o n-pentacontano (n-C50). Escolheu-se este hidrocarboneto, pois foi o que, em estudos anteriores, apresentou melhores resultados de actividade relativamente a n-C30 e n-C40. [36] Segue-se a Figura 2.3 que ilustra uma amostra do hidrocarboneto, e a Tabela 2.1 com as especificações do mesmo.



Figura 2.3 – Amostra de hidrocarboneto n-C50.

Tabela 2.1 – Especificações do hidrocarboneto n-C50.

Composto	Fornecedor	Massa Molar (g/mol)	Intervalo de Fusão (°C)	Pureza
n-pentacontano (C ₅₀ H ₁₀₂)	Aldrich	703,04	90-93	≥97,0

2.2. Catalisador

O zeólito ZSM-5 utilizado neste estudo foi fornecido pela *Zeolyst*, na forma amónia (NH₄-ZSM-5), apresentando uma razão Si/Al de 15.

Neste trabalho, procedeu-se à dessilicação deste zeólito seguindo dois procedimentos quase idênticos. Os zeólitos foram também calcinados, de modo a passar à sua forma protónica, H-ZSM-5. Procedeu-se ainda à sua caracterização. Apresentar-se-ão, no capítulo dos *Resultados e Discussão*, os resultados da caracterização textural e caracterização da acidez.

2.2.1. Dessilicação

Como mencionado no capítulo do *Estudo Bibliográfico*, o tratamento alcalino por meio de hidróxido de amónia é altamente favorável em comparação com os hidróxidos de metais alcalinos, uma vez que fornece directamente o zeólito sob a forma amónia. No caso de hidróxidos de metais é necessário um procedimento adicional, a permuta iónica com um sal de amónio, o qual após a calcinação subsequente conduz à forma ácida do zeólito. Por estas razões, e porque há pouquíssima informação relativa ao tratamento alcalino por meio de hidróxido de amónia, recorreu-se a esta solução.

Durante a realização deste estudo efectuaram-se duas dessilicações, quase idênticas, variando apenas a concentração da base utilizada. Num primeiro tratamento, usou-se uma concentração de NH₄OH de 0,4 M e, posteriormente fez-se um segundo tratamento de dessilicação, sobre uma amostra de HZSM- 5 de partida, utilizando uma concentração de NH₄OH de 0,8 M.

Realizou-se o tratamento alcalino, com o zeólito ZSM-5 na sua forma protónica, sob as seguintes condições: temperatura de 70°C; 40 mL de solução por grama de zeólito, sendo 38,1 mL de H₂O e 1,9 mL de NH₄OH (33% w/w NH₃) quando a concentração utilizada foi de 0,4 M; 40 mL de solução por grama de zeólito, sendo 36,2 mL de H₂O e 3,8 mL de NH₄OH (33% w/w NH₃), quando a concentração utilizada foi de 0,8 M, e tempo de tratamento de 60 minutos. Relativamente ao procedimento do tratamento alcalino, começou-se por colocar a solução num recipiente de vidro sobre a placa de aquecimento, aquecendo até 70°C. Controlou-se a temperatura através de um controlador mergulhado na solução. Após a estabilização da temperatura, adicionou-se o zeólito e manteve-se a mistura zeólito-solução à temperatura de

tratamento, sob agitação, durante o tempo pretendido. Efectuou-se o tratamento alcalino dentro da hote, uma vez que o NH_4OH é nocivo quando inalado.



Figura 2.4 – Montagem para o tratamento alcalino.

Imediatamente após o tratamento alcalino filtrou-se sob vácuo e lavou-se 3 vezes com água destilada, utilizando um volume de 40 mL em cada lavagem. Não foi necessário recorrer à permuta iónica, não sendo necessário repor a amónia, pois o tratamento alcalino por meio de hidróxido de amónia fornece directamente o zeólito sob a forma amónia. Por fim, deixou-se secar na estufa, a 110°C durante toda a noite. Na Tabela 2.2 encontra-se a designação adoptada para cada uma das amostras estudadas, de acordo com as condições experimentais utilizadas (concentração da respectiva solução, tempo e temperatura de dessilicação):

Tabela 2.2 – Condições da dessilicação para cada amostra.

Amostra	$[\text{NH}_4\text{OH}]$ (M)	Tempo (min)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)
HZSM-5 dess NH_4OH -0,4 M	0,4	60	70
HZSM-5 dess NH_4OH -0,8 M	0,8	60	70

2.2.2. Calcinação

Todas as amostras na forma amónia foram calcinadas, para obtenção das formas ácidas. Efectuou-se a calcinação em mufla, começando à temperatura ambiente e terminando a 550°C , com uma velocidade de aquecimento de $2,0^\circ\text{C}/\text{min}$. Após atingir 550°C , a temperatura permaneceu constante durante 5 horas. Segue-se a Figura 2.5 com perfil de temperaturas usado durante o tratamento.

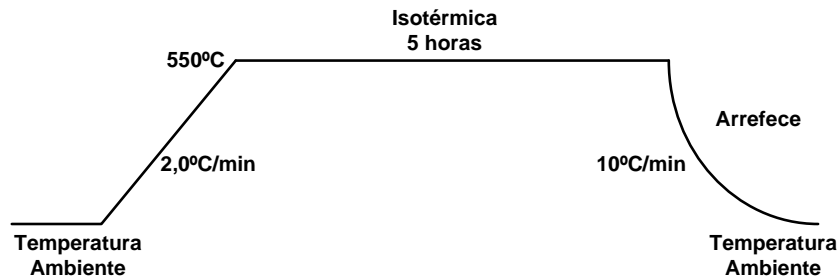


Figura 2.5 – Perfil de temperaturas da calcinação.

2.2.3. Técnicas de caracterização dos zeólitos utilizados

De modo a analisar as propriedades e a actividade catalítica dos zeólitos recorreu-se a técnicas de caracterização. Nomeadamente à caracterização textural, através da adsorção de azoto e caracterização da acidez, pela técnica de dessorção a temperatura programada.

2.2.3.1. Adsorção de Azoto

A técnica de adsorção de azoto permite determinar os volumes micro e mesoporoso, assim como a área de superfície externa dos zeólitos. Esta técnica é fundamental para analisar o impacto do tratamento de dessilicação sobre as propriedades texturais dos vários zeólitos. Os estudos de adsorção foram realizados para a amostra de partida e para todas as amostras dessilicadas.

2.2.3.2. Termodesorção a temperatura programada de amónia (NH₃)

Este método é muito utilizado para caracterizar a acidez de um zeólito, conseguindo informação relativa à quantidade de amónia que é absorvida e respectivo calor da adsorção. Consiste essencialmente no aquecimento de um material saturado, previamente tratado com um determinado adsorvente, seguindo um perfil de temperaturas. Obtêm-se assim valores relativos à velocidade de dessorção das espécies. [37] É também possível determinar a distribuição da força ácida através de diferentes técnicas matemáticas de desconvolução. O método aplicado consiste na decomposição de curvas de TPD e baseia-se no pressuposto de que a reacção de dessorção segue uma cinética de primeira ordem irreversível. [25]

2.2.3.2.1. Procedimento

Introduziu-se dentro de um Schlenk um frasco de vidro com uma pequena quantidade de uma solução de amónia 33% e um eppendorf com cerca 15 mg de zeólito, como evidencia a Figura 2.6.

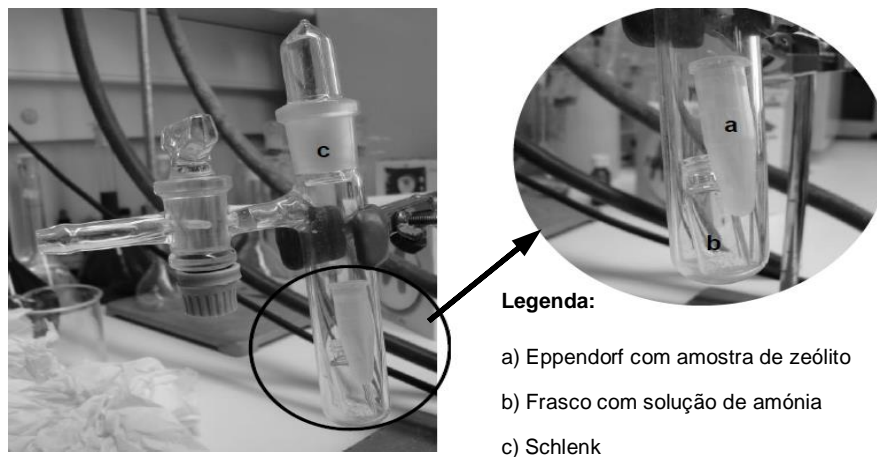


Figura 2.6 - Esquema do Schlenk [37]

Inseriu-se o Schlenk num banho a 40°C, durante 5 horas, para que a amônia evaporasse e fosse adsorvida pela amostra de catalisador.



Figura 2.7 - Banho para evaporação da amônia.

Após 5 horas, retirou-se a amostra do Schlenk e colocou-se no equipamento TGA/DSC para análise. Colocou-se aproximadamente 8 mg de amostra no cadinho. Efectuaram-se as análises sob atmosfera de azoto, com um caudal contínuo de 80 ml/min. Iniciaram-se os ensaios à temperatura ambiente, equilibrado a 40°C, seguindo-se uma isotérmica durante 10 minutos. Seguiu-se o aquecimento até 150°C, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. Esta etapa tem como objectivo remover a água existente no zeólito. A essa temperatura ocorreu outra isotérmica, desta vez durante 15 minutos. Seguiu-se por fim o aquecimento, a uma velocidade de 10°C/min, até 700°C. Quando atingida a temperatura pretendida, ocorreu novamente uma fase isotérmica durante 10 minutos. Segue-se a Figura 2.8 com o perfil de temperaturas utilizado.

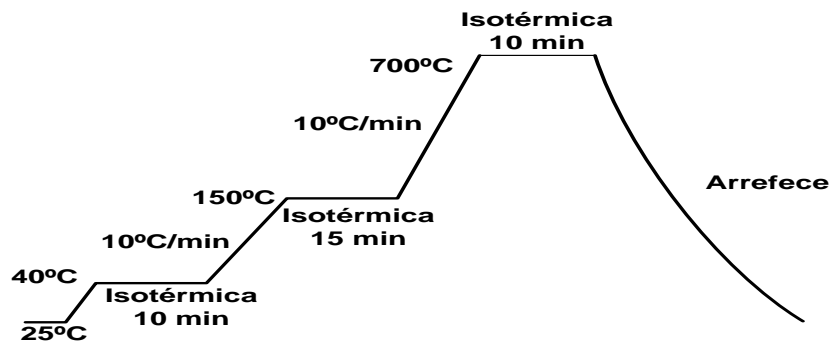


Figura 2.8 – Perfil de temperaturas da TPD.

2.3. Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC)

2.3.1. Equipamento

Fez-se a análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varrimento (TGA/DSC) na termobalança *TA Instruments SDT 2960 TGA/DSC*. Esta análise permitiu seguir as alterações de massa e do fluxo de calor como função da temperatura ou tempo, sob atmosfera controlada. Todos os resultados obtidos foram registados usando o Software *TA Universal Analysis 2000*. O equipamento é constituído por uma balança, um forno, controladores de fluxo de gás e um computador. A Figura 2.9 apresenta o equipamento.

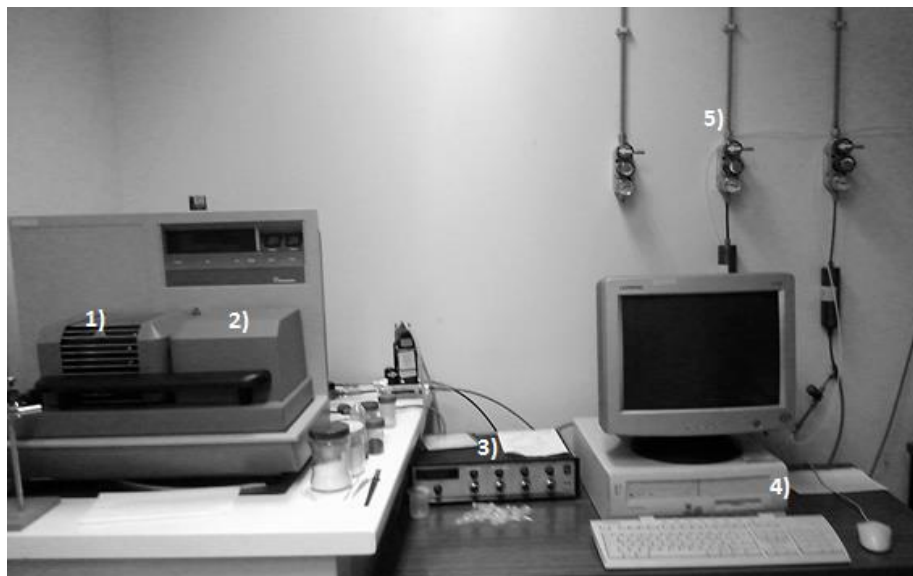


Figura 2.9 - Sistema TGA/DSC. (Legenda: 1) Forno; 2) Balança; 3) Medidor de fluxo de gás; 4) Computador; 5) Linha de gás)

Dentro do forno encontram-se dois pratos suportados por braços, que sustentam os cadinhos de quartzo. É necessário tarar com o cadinho vazio para uma leitura correcta da variação da massa ao longo do tempo.

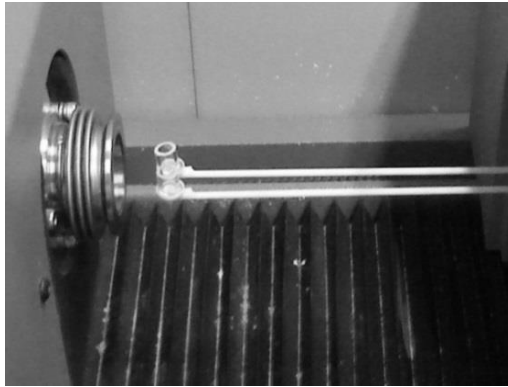


Figura 2.10 - Forno aberto com cadinhos de quartzo.

2.3.2. Preparação da amostra

Começou-se por ligar o aparelho, deixando passar azoto durante um período de tempo até o sistema estabilizar. Após a estabilização, colocou-se o cadinho de quartzo vazio no aparelho para tarar. De seguida, preparou-se a amostra com o que se pretendia estudar no cadinho de quartzo, pesando primeiro na balança analítica, e só depois no aparelho. A amostra foi sempre preparada à temperatura ambiente e seguiu-se o seguinte procedimento: começou-se por colocar o catalisador, seguindo-se o composto a analisar. Quando se colocou hidrocarboneto, este foi sempre colocado por último. Relativamente a quantidades, não se excederam as 13 mg de mistura para não derramar nada para fora do cadinho durante os ensaios.

2.3.3. Perfil de Temperaturas

Os ensaios efectuaram-se sob atmosfera de azoto, com um caudal contínuo de 80 mL/min, começando à temperatura ambiente e subindo até 700°C, seguindo todos a mesma programação. Cada experiência percorreu dois ciclos idênticos. Começou-se por equilibrar a 40°C, seguindo-se uma isotérmica durante 10 minutos, aquecendo de seguida até 700°C, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. Quando atingida a temperatura pretendida ocorreu novamente uma fase isotérmica durante 10 minutos, arrefecendo então. Repetiu-se o segundo ciclo, igual ao primeiro. Este último tem como objectivo obter uma linha e base, que serve para corrigir os dados do primeiro ciclo em Excel. Segue-se a Figura 2.11 com o perfil de temperaturas dos dois ciclos.

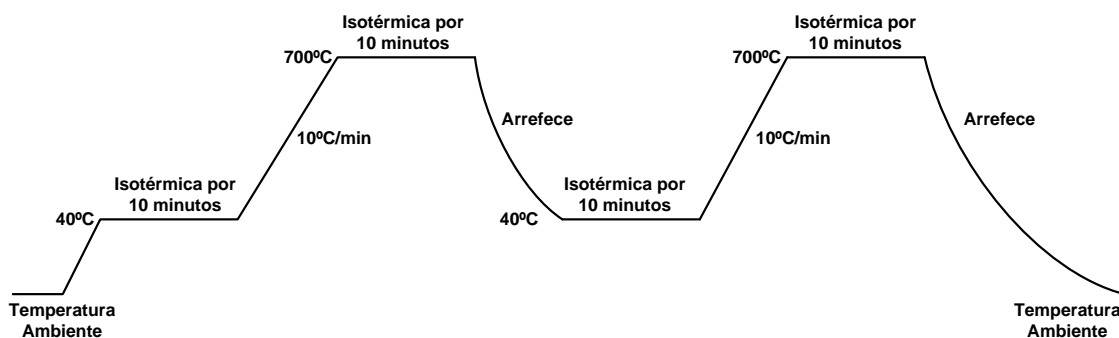


Figura 2.11 - Perfil de temperaturas do 1º e 2º Ciclos.

3.Resultados e Discussão

3. Resultados e Discussão

No presente capítulo, começa-se por caracterizar os zeólitos utilizados no estudo. Apresentam-se, primeiramente, os resultados relativos à caracterização textural, seguindo-se os da caracterização da acidez.

Segue-se o estudo da degradação térmica e catalítica do polietileno de alta densidade (PEAD). Esta primeira abordagem tem como intuito poder utilizar estes resultados como termo de comparação de outros ensaios, nomeadamente nos testes de actividade dos catalisadores.

O estudo centrar-se-á na degradação catalítica de resíduos plásticos de cabos eléctricos utilizando o zeólito HZSM-5, com e sem tratamento de dessilicação. Analisou-se, também, a degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos na presença do hidrocarboneto n-C50, variando a proporção da mistura cabos/C50.

Obtiveram-se todos os resultados a partir da análise de termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) simultânea, sob atmosfera inerte. As figuras representativas do fluxo de calor e de massa foram corrigidas, descontando-se sempre a massa de catalisador sempre que presente no cadinho de quartzo.

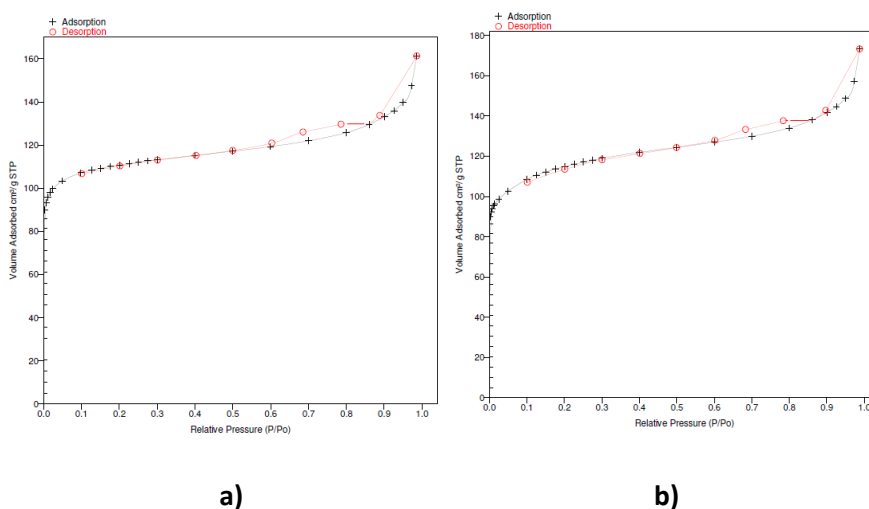
Todos os valores de massa apresentados nesta tese foram medidos nos pontos em que o fluxo de calor é mínimo.

3.1. Caracterização dos zeólitos

Como já referido anteriormente, efectuou-se a dessilicação através de tratamento alcalino ao zeólito ZSM-5 apresentado. O efeito deste tratamento nas propriedades texturais e estruturais das diversas amostras preparadas será estudado neste subcapítulo, com base nos resultados de diferentes técnicas utilizadas: adsorção de azoto e termodessorção de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃).

3.1.1. Adsorção de Azoto - Caracterização Textural

Os estudos de adsorção foram realizados para a amostra de partida e para todas as amostras dessilicadas. Encontram-se representadas na seguinte figura as isotérmicas de adsorção obtidas.



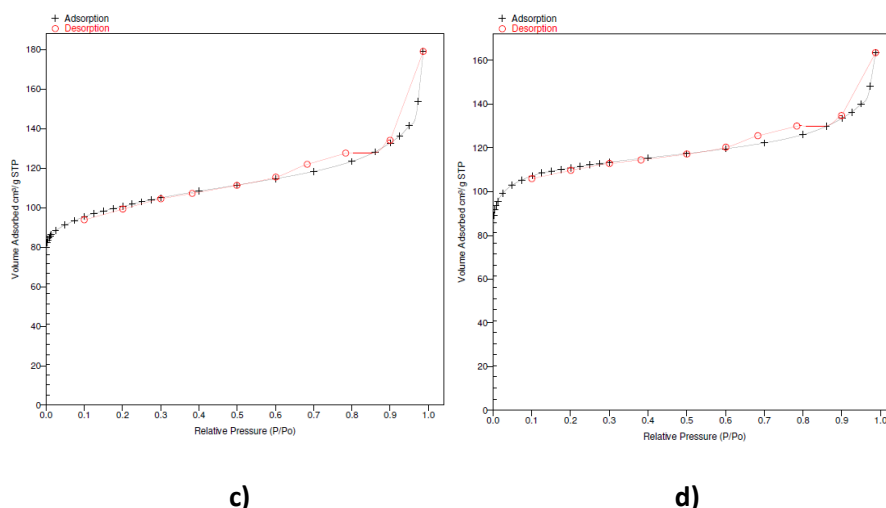


Figura 3.1 - Isotérmicas de adsorção (símbolos pretos) e dessorção (símbolos vermelhos) para as amostras: a) ZSM-5 partida; b)HZSM-5; c)HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M; d)HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M.

De acordo com a figura apresentada, verifica-se que as isotérmicas das amostras têm um comportamento característico de isotérmicas do tipo IV. Estas são típicas de sólidos que apresentam micro e mesoporosidade, ocorrendo um aumento contínuo da quantidade adsorvida ao longo das pressões relativas. Relativamente às curvas de dessorção, curvas vermelhas, tem-se uma histerese a pressões relativas mais elevadas, o que comprova a existência de mesoporosidade. O fenómeno de histerese nas isotérmicas de adsorção física está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas. [13]

Segue-se a Tabela 3.1 e Tabela 3.2 com os resultados da caracterização textural para a amostra de partida e para as amostras dessilicadas, antes e depois da calcinação. Calculou-se o volume mesoporoso (V_{Meso}) através da subtração do volume microporoso ao volume total, que corresponde à quantidade adsorvida quando P/P_0 igual a 0,97.

Tabela 3.1 – Caracterização textural dos zeólitos antes da calcinação.

Amostra	V_{Total} (cm^3/g)	V_{Micro} (cm^3/g)	V_{Meso} (cm^3/g)	A_{BET} (m^2/g)	DM_{poros} (Å)
ZSM-5	0,249	0,159	0,09	320,5	31,1
ZSM-5 dess NH_4OH 0,4M	0,264	0,165	0,099	342,8	30,9
ZSM-5 dess NH_4OH 0,8M	0,279	0,166	0,113	344,3	32,4

Tabela 3.2 – Caracterização textural dos zeólitos depois da calcinação.

Amostra	V_{Total} (cm^3/g)	V_{Micro} (cm^3/g)	V_{Meso} (cm^3/g)	A_{BET} (m^2/g)	DM_{poros} (Å)
HZSM-5	0,268	0,167	0,101	327,7	32,7
HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M	0,277	0,141	0,136	317,4	34,9
HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M	0,253	0,159	0,094	341,9	29,6

De acordo com a Tabela 3.1 e Tabela 3.2, na amostra de partida de ZSM-5, a mesoporosidade é menor quando comparada com as outras. Consta-se que a dessilicação conduziu a um desenvolvimento da mesoporosidade. Note-se que o volume mesoporoso na amostra mais dessilicada, após calcinação, é menor do que na amostra de partida, se bem que seja ligeiramente superior antes da calcinação. Eventualmente a estrutura do zeólito poderá ter colapsado após a calcinação. Relativamente ao volume microporoso, é importante referir que este não sofre grande alteração com o tratamento alcalino.

O desenvolvimento da mesoporosidade, aquando do tratamento alcalino, depende de vários parâmetros: a temperatura, tempo de dessilicação e concentração de base utilizada. Comparou-se, assim, o efeito destes parâmetros nas várias amostras. O tempo e a temperatura de dessilicação permaneceram constantes durante os tratamentos. A única variável foi a concentração a solução NH_4OH . Como se pode observar a amostra tratada com NH_4OH 0,4 M foi a que desenvolveu maior mesoporosidade.

3.1.2. TPD- NH_3 – Determinação da força dos centros ácidos

De modo a relacionar-se a acidez e a actividade catalítica dos zeólitos usados, caracterizou-se a distribuição de forças ácidas na superfície dos catalisadores aplicando um método de desconvolução às curvas de termodesorção de amoníaco a temperatura programada, como descrito no capítulo do *Estudo Bibliográfico*, relativo à acidez dos zeólitos. Seguem-se assim os resultados obtidos para os três zeólitos utilizados durante o estudo.

Começa-se por apresentar os termogramas obtidos por TPD- NH_3 e respectiva desconvolução nos zeólitos HZSM-5, HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M e HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M.

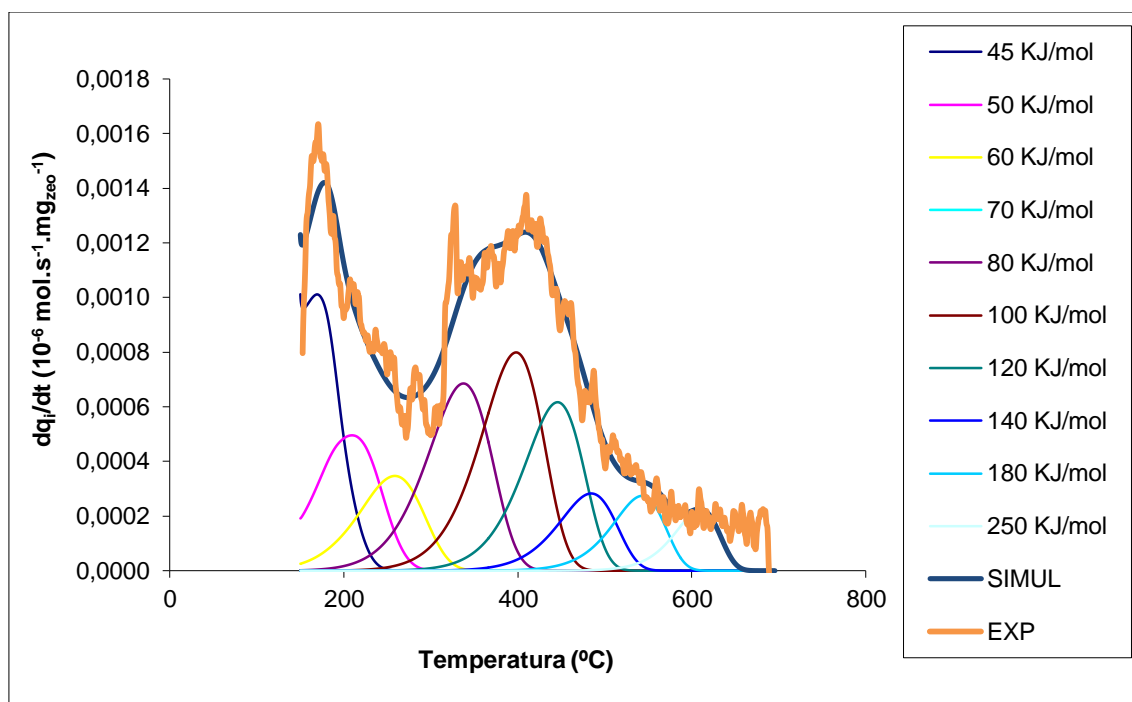


Figura 3.2 - Termograma experimental obtido por TPD - NH_3 , com respectiva simulação, e componentes discretos obtidos por desconvolução para o zeólito HZSM-5.

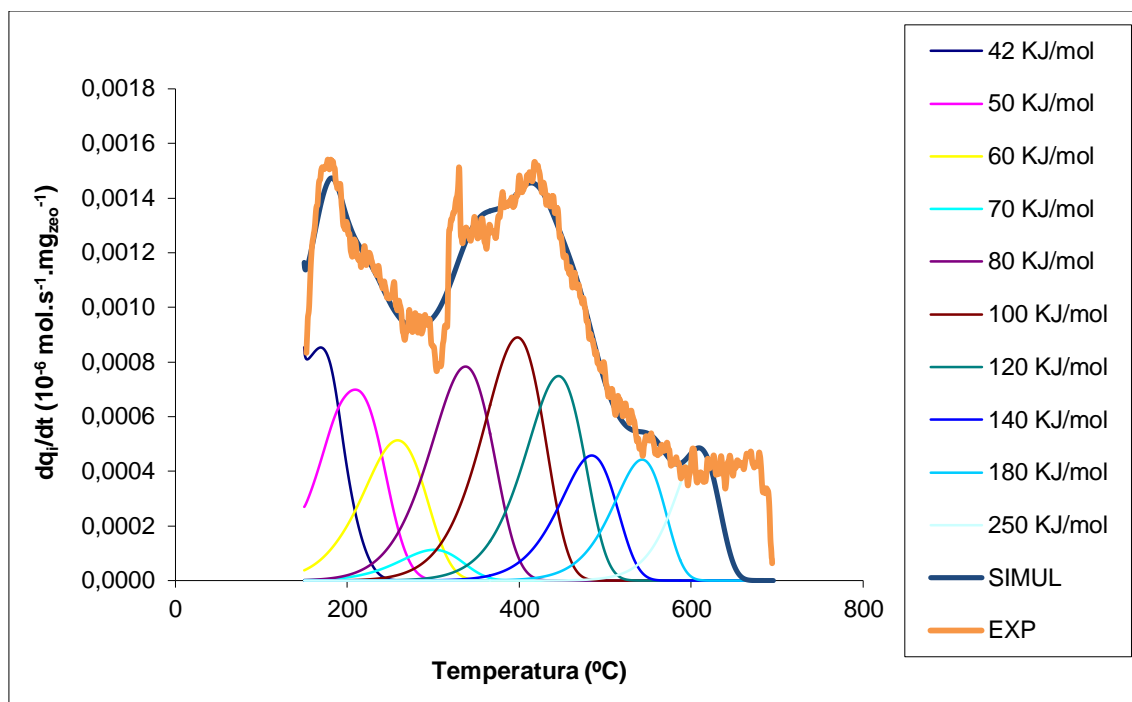


Figura 3.3 - Termograma experimental obtido por TPD - NH₃, com respectiva simulação, e componentes discretos obtidos por desconvolução para o zeólito HZSM-5 dess NH₄OH 0,4M.

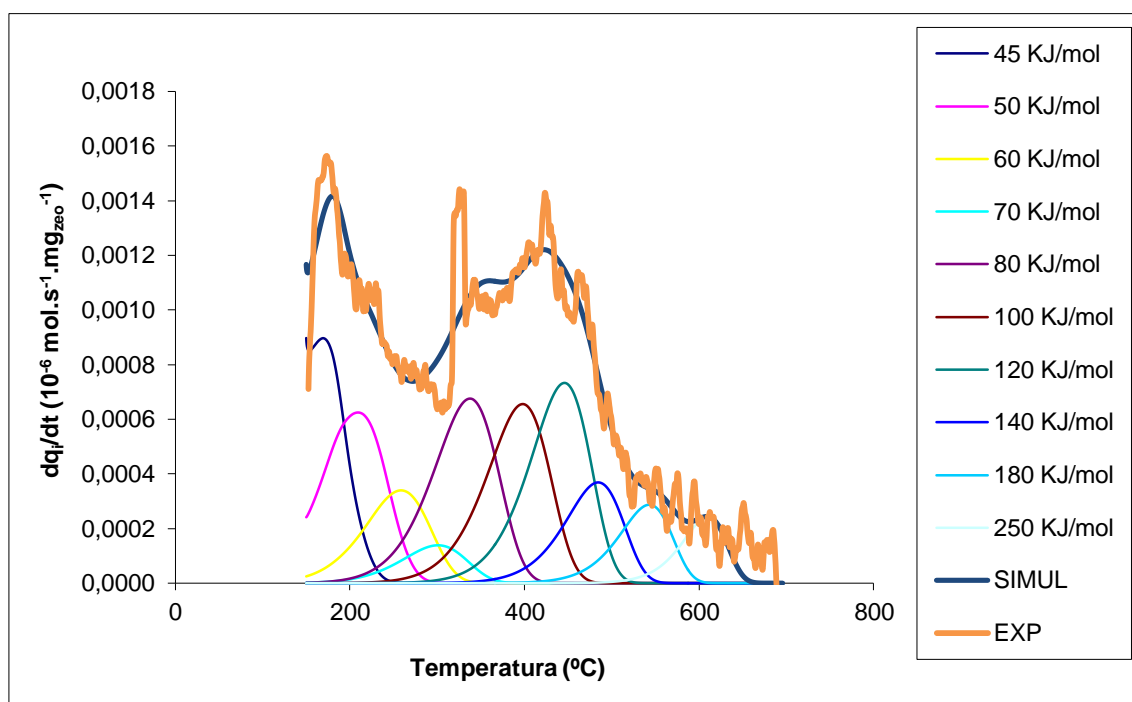


Figura 3.4 - Termograma experimental obtido por TPD - NH₃, com respectiva simulação, e componentes discretos obtidos por desconvolução para o zeólito HZSM-5 dess NH₄OH 0,8M.

Os termogramas apresentados representam a quantidade de amônia dessorvida em função da temperatura. Tem-se a curva obtida experimentalmente, curva laranja, e a curva obtida por simulação através da ferramenta solver do *Excel*, a azul-escuro.

As dessorções que ocorrem a temperaturas mais baixas indicam que a interação entre o zeólito e a amônia adsorvida é mais fraca, logo o centro ácido é mais fraco. A intensidade dos

picos está relacionada com a quantidade de centros activos, baixas temperaturas correspondem a centros ácidos fracos e altas temperaturas a centros ácidos fortes.

Os centros ácidos fracos correspondem à quantidade de amónia que ficou fisicamente ligada à superfície dos catalisadores (adsorção física). As moléculas interagem através de forças fracas, não permitindo ligação química - forças de Van der Waals. Relativamente aos centros ácidos fortes, formam ligação química com as moléculas de amónia (adsorção química), que só se quebra a temperaturas elevadas.

Na Tabela 3.3 apresentam-se os valores de acidez total obtidos na desconvolução para cada zeólito.

Tabela 3.3 - Acidez total dos zeólitos utilizados.

	HZSM-5	HZSM-5 dess NH₄OH 0,4M	HZSM-5 dess NH₄OH 0,8M
Acidez Total (mmol/mg)	3,47	4,46	3,68

Constata-se que, relativamente à acidez total, o zeólito mais ácido foi o HZSM-5 dessilicado com NH₄OH 0,4M, seguindo-se o tratado com NH₄OH 0,8 M e por fim o zeólito o HZSM-5 sem tratamento. Comparando o zeólito sem tratamento e o dessilicado com NH₄OH 0,8 M, verifica-se que a acidez total é relativamente próxima.

A Tabela 3.4 apresenta os valores do número relativo de centros ácidos para os três zeólitos.

Tabela 3.4 - Número relativo de centros ácidos nos zeólitos utilizados.

Ed_i (KJ/mol)	Número relativo de centros ácidos (mmol)		
	HZSM-5	HZSM-5 dess NH₄OH 0,4M	HZSM-5 dess NH₄OH 0,8M
42	3,39E-04	2,86E-04	3,00E-04
50	2,58E-04	3,64E-04	3,25E-04
60	1,95E-04	2,89E-04	1,91E-04
70	0,00E+00	6,40E-05	7,88E-05
80	3,89E-04	4,44E-04	3,83E-04
100	4,43E-04	4,93E-04	3,64E-04
120	3,30E-04	4,00E-04	3,92E-04
140	1,45E-04	2,35E-04	1,89E-04
180	1,29E-04	2,08E-04	1,35E-04
250	9,00E-05	1,94E-04	9,71E-05

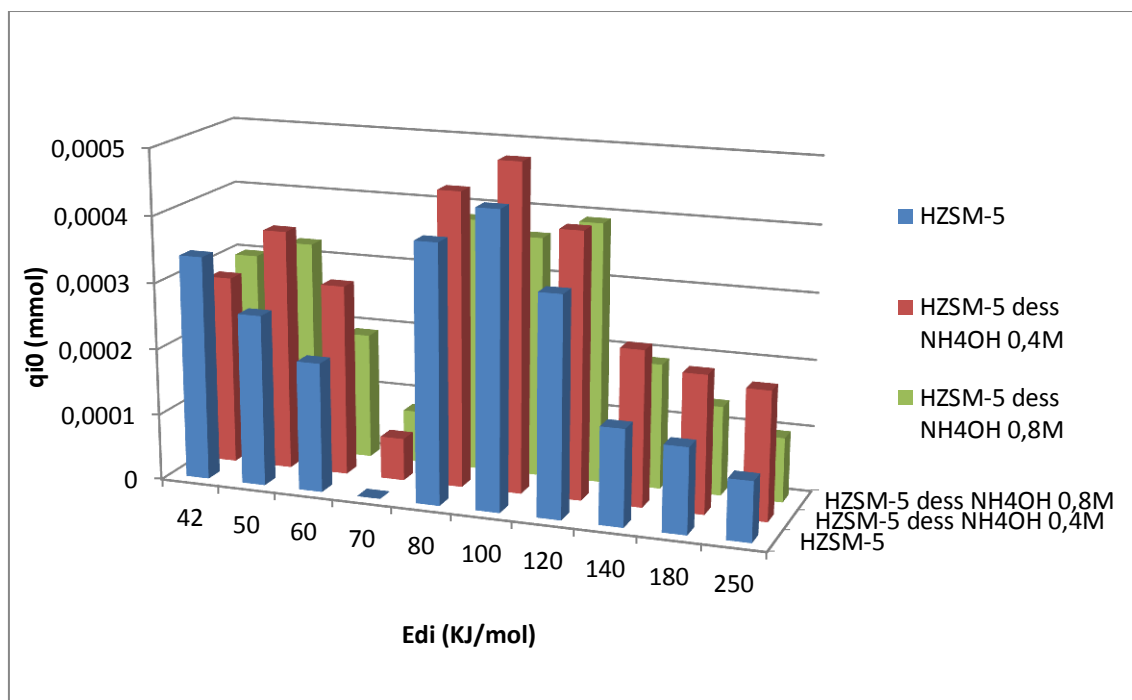


Figura 3.5 - Distribuição da força ácida dos centros ácidos dos zeólitos.

A Tabela 3.4 e a Figura 3.5 apresentam a distribuição das forças ácidas na superfície dos diferentes zeólitos. Note-se que o HZSM-5 dess NH₄OH 0,4 M e HZSM-5 dess NH₄OH 0,8 M foram obtidos a partir do HZSM-5, por tratamento de dessilicação, variando apenas a concentração da base utilizada. Como se pode observar, o número total de centros ácidos é muito semelhante em todos os catalisadores se bem que o do zeólito dessilicado com NH₄OH 0,4M seja um pouco superior aos outros dois.

3.2. Degradação Térmica do Polietileno de Alta Densidade

Começou-se por realizar um primeiro ensaio apenas com polímero, de modo a compreender o seu comportamento durante a pirólise e, posteriormente comparar o efeito dos catalisadores na sua degradação.

Na Figura 3.6, encontram-se os resultados obtidos na análise TGA/DSC para o PEAD.

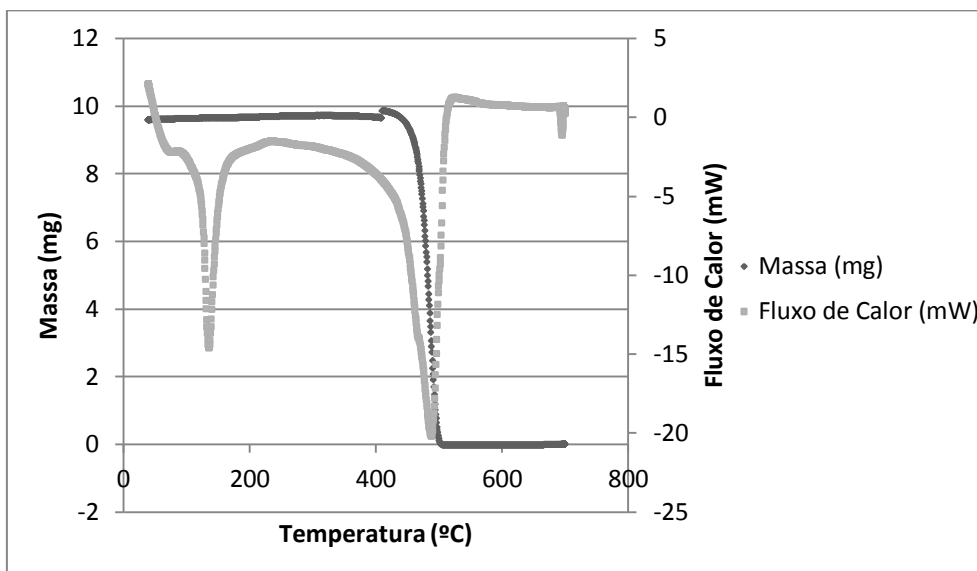


Figura 3.6 - Análise TGA/DSC para o PEAD.

A Figura 3.6 regista a variação da massa e fluxo de calor ao longo da temperatura. Através da sua observação, constata-se que existem dois picos endotérmicos no fluxo de calor. O primeiro pico corresponde ao ponto de fusão do polímero, a 135,9°C, não se registando perda de massa nessa temperatura, sendo que o segundo pico corresponde à degradação térmica do polímero, que ocorre a 488,4°C, acompanhada pela perda de massa. A massa, como se pode verificar, diminui abruptamente aquando do pico de degradação térmica do polímero, atingindo valores praticamente nulos. Esta perda de massa justifica-se pelo facto de ocorrerem sucessivas quebras nas ligações do composto durante a sua degradação, formando-se compostos cada vez menores, voláteis à temperatura da reacção, que acabam por evaporar, levando assim à perda de massa que se observa. Esta análise é idêntica para as Figuras obtidas da análise TGA/DSC, diferindo nos picos de fusão e degradação.

3.3. Degradação Catalítica do Polietileno de Alta Densidade

Efectuou-se a degradação catalítica do PEAD usando o zeólito HZSM-5 com e sem tratamento de dessilicação. Realizaram-se ainda testes de actividade aos catalisadores.

3.3.1 Com o Zeólito HZSM-5

Na Figura 3.7, encontram-se os resultados obtidos para a pirólise catalítica do PEAD, usando como catalisador o zeólito HZSM-5.

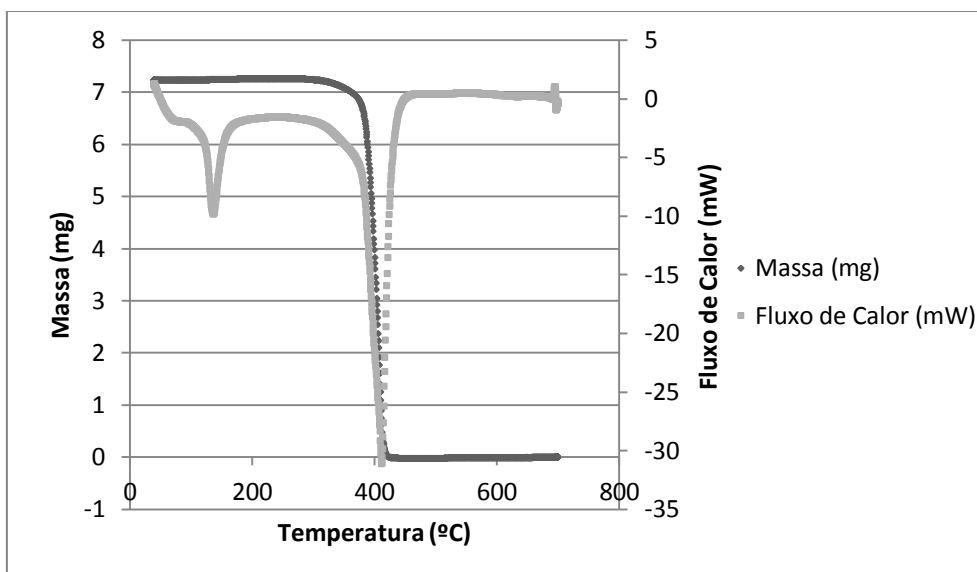


Figura 3.7 - Análise TGA/DSC para o PEAD utilizando o zeólito HZSM-5.

Pela observação da Figura 3.7, verifica-se que a temperatura fusão do PEAD é 136,9°, sendo que a degradação catalítica do polímero ocorre a 411,8°C. Segue-se a Figura 3.8 e Figura 3.9 elucidativas do fluxo de calor e massa normalizada, respectivos da degradação térmica e catalítica do PEAD, utilizando o zeólito HZSM-5.

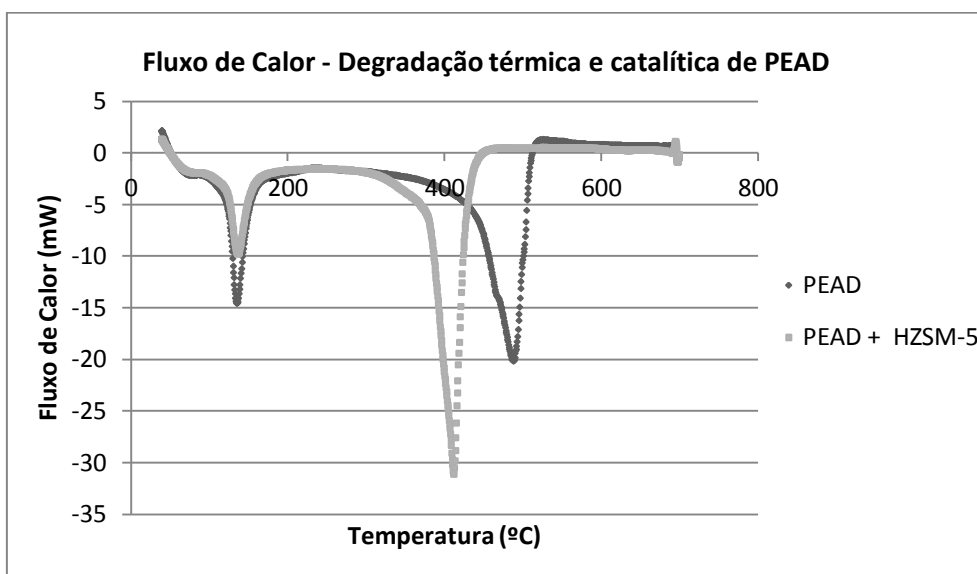


Figura 3.8 - Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica/catalítica do PEAD.

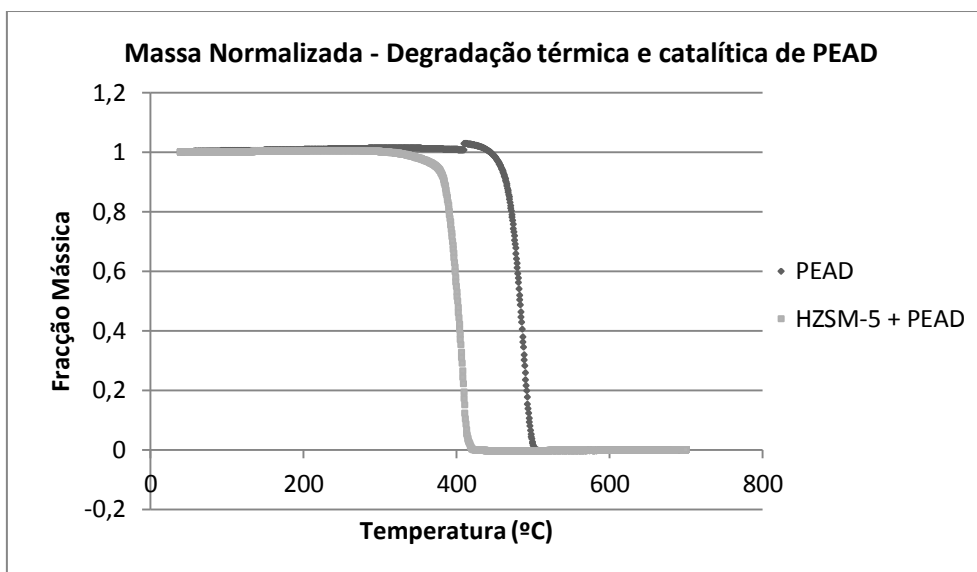


Figura 3.9 - Fração mássica obtida na degradação térmica/catalítica do PEAD.

A Tabela 3.5 apresenta as respectivas temperaturas de fusão e degradação da degradação térmica e catalítica do PEAD.

Tabela 3.5 – Temperaturas de fusão e degradação para a degradação térmica e catalítica do PEAD.

Ensaio	Temperatura de Fusão	Temperatura de Degradação
PEAD	135,9°C	488,4°C
HZSM-5 + PEAD	136,9°C	411,8°C

Constata-se, por observação da Figura 3.8, Figura 3.9 e Tabela 3.5, que a degradação catalítica do PEAD, utilizando o zeólito HZSM-5, baixa a temperatura de degradação do polímero em cerca de 76°C, iniciando a degradação muito mais cedo, quando comparada à degradação térmica do mesmo.

3.3.1.1. *Teste de actividade do catalisador*

De modo a averiguar se o catalisador, HZSM-5, usado na degradação catalítica do PEAD desactivava procedeu-se à reutilização do mesmo com PEAD fresco. Segue-se a Figura 3.10 e Figura 3.11 com a comparação do fluxo de calor e massa normalizada, respectivamente.

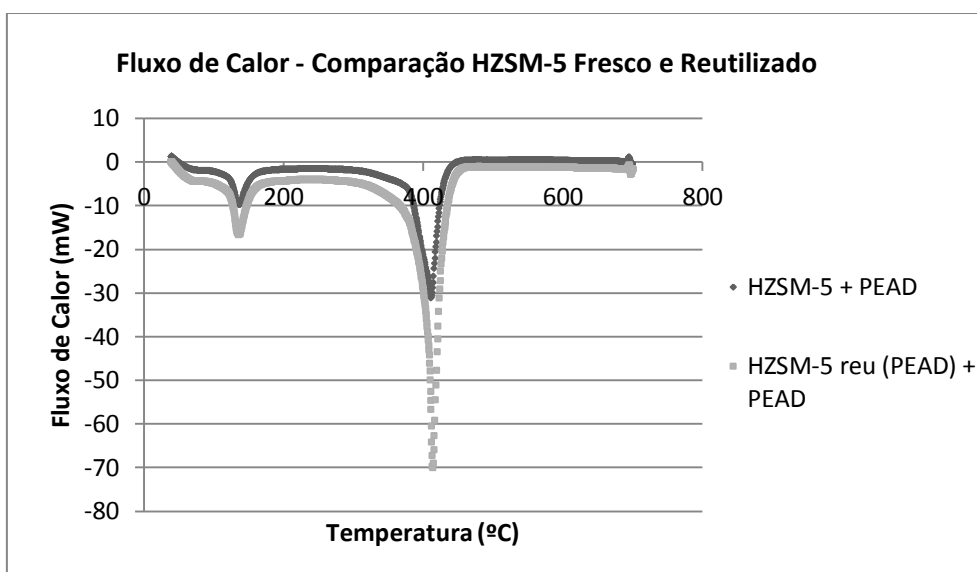


Figura 3.10 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 fresco e reutilizado.

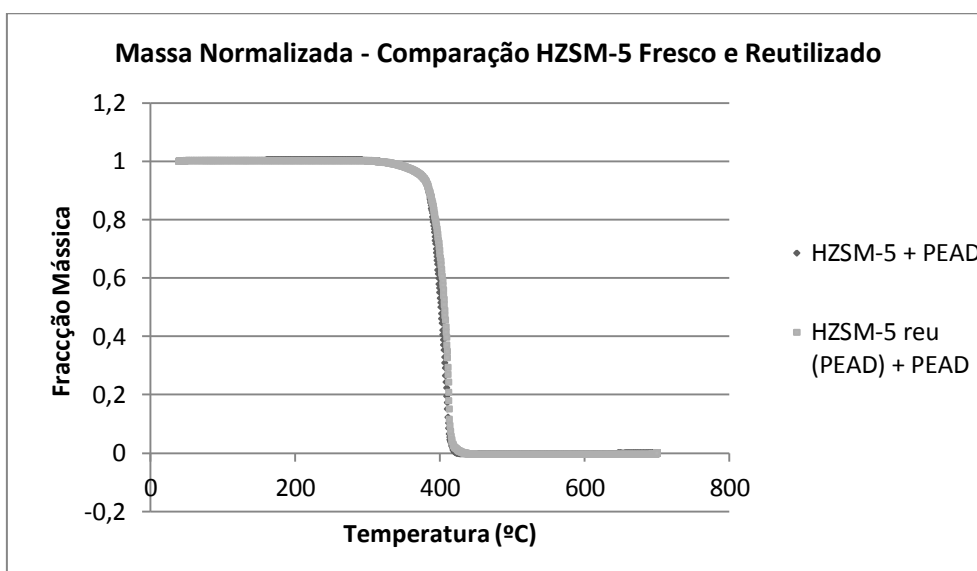


Figura 3.11 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 fresco e reutilizado

A Tabela 3.6 apresenta os resultados respectivos das temperaturas de fusão e degradação de PEAD, utilizando catalisador fresco e reutilizado.

Tabela 3.6 – Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando HZSM-5 fresco e reutilizado.

Ensaio	Temperatura de Fusão	Temperatura de Degradação
HZSM-5 + PEAD	136,9°C	411,8°C
HZSM-5 reu (PEAD) + PEAD	136,4°C	413,9°C

Como se pode verificar, quando o catalisador é reutilizado num ensaio cujas condições são idênticas às do anterior, o zeólito HZSM-5 perde um pouco da sua actividade, pois a temperatura de degradação difere em aproximadamente 2°C. Contudo esta perda é quase insignificante.

3.3.2. Com o Zeólito HZSM-5 dessilicado

Como já referido anteriormente, realizou-se a dessilicação do zeólito HZSM-5 de duas formas distintas relativamente à concentração da solução utilizada durante o tratamento alcalino. Inicialmente utilizou-se uma concentração de 0,4 M de NH_4OH , realizando-se posteriormente um novo tratamento alcalino com uma concentração de 0,8 M de NH_4OH . Assim, seguem-se os resultados em diferentes subcapítulos.

3.3.2.1 HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,4 M

Segue-se a Figura 3.12, elucidativa da degradação catalítica do PEAD, utilizando o zeólito HZSM-5, dessilicado com NH_4OH 0,4 M.

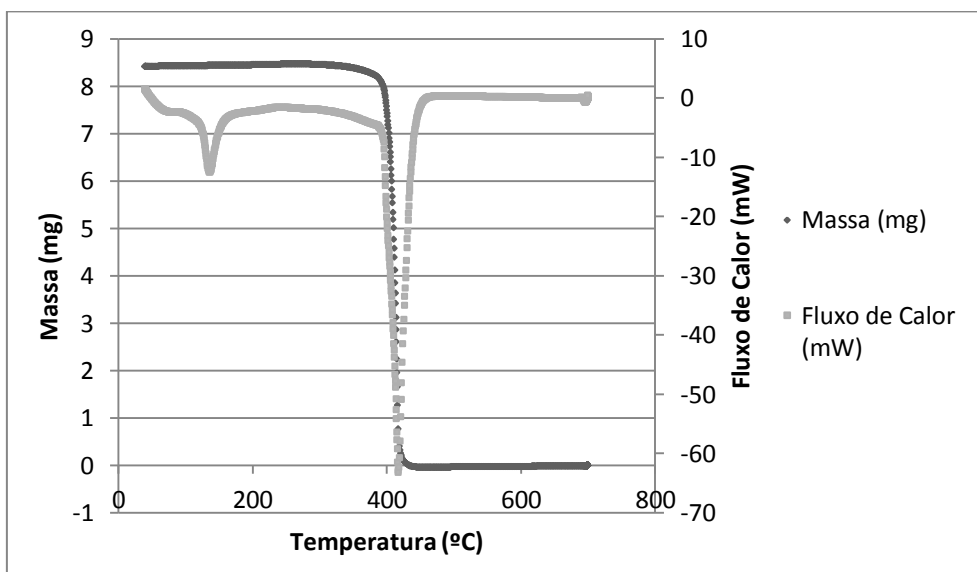


Figura 3.12 - Análise TGA/DSC para o PEAD utilizando o zeólito HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,4M.

Através da análise da Figura 3.12, constata-se que a temperatura fusão do PEAD é 135,9°C, ocorrendo a degradação catalítica do polímero a 417,4°C.

3.3.2.1.1 Teste de actividade do catalisador

Para verificar se o catalisador HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,4 M, usado na degradação catalítica do PEAD desactivava, procedeu-se à sua reutilização com PEAD fresco. Segue-se a Figura 3.13 e Figura 3.14 com a comparação do fluxo de calor e massa normalizada, respectivamente.

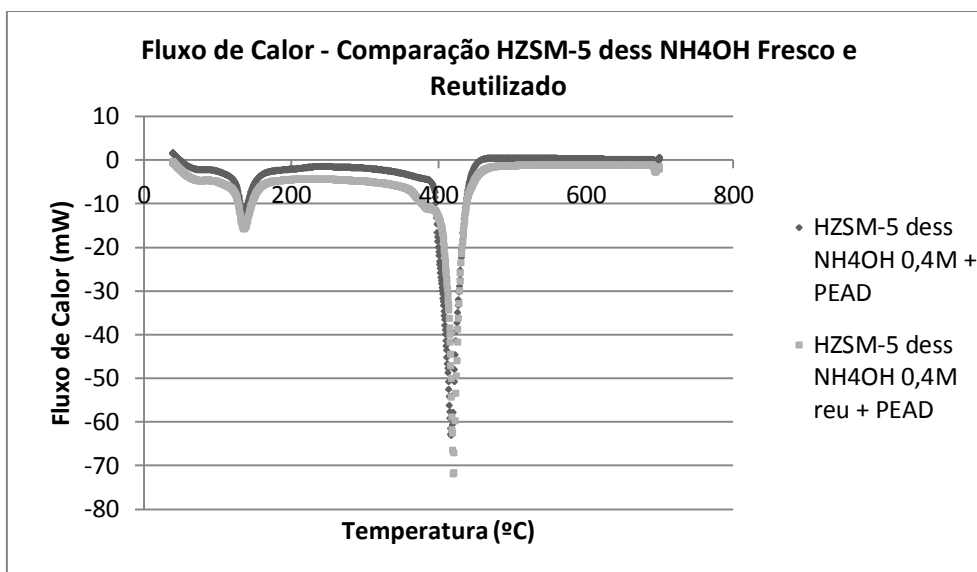


Figura 3.13 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH₄OH 0,4M fresco e reutilizado.

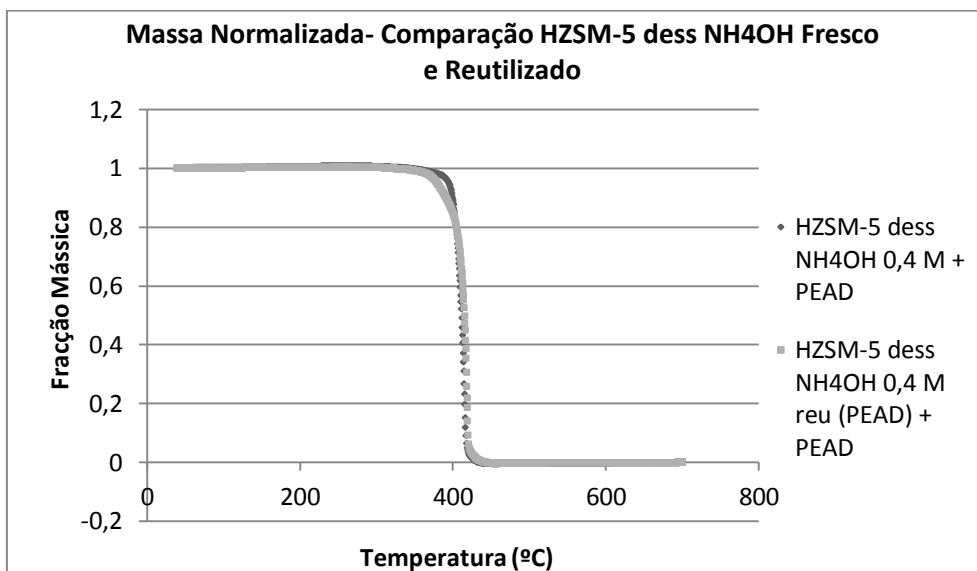


Figura 3.14 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH₄OH 0,4M fresco e reutilizado.

A Tabela 3.7 apresenta os resultados das temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD, usando o zeólito dessilicado com NH₄OH 0,4 M fresco e reutilizando.

Tabela 3.7 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando HZSM-5 dess NH₄OH 0,4M fresco e reutilizado.

Ensaio	Temperatura de Fusão	Temperatura de Degradação
HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4 M + PEAD	135,9°C	417,4°C
HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4 M reu (PEAD) + PEAD	136,6°C	419,8°C

Como se pode verificar, quando o catalisador é reutilizado num ensaio cujas condições são idênticas às do anterior, o zeólito dessilicado com NH_4OH 0,4 M perde um pouco da sua actividade, pois a temperatura de degradação catalítica do polímero difere em aproximadamente 2°C nos dois ensaios.

3.3.2.2 HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,8 M

Segue-se a Figura 3.15 elucidativa da degradação catalítica do PEAD, utilizando o zeólito HZSM-5, dessilicado com NH_4OH 0,8 M.

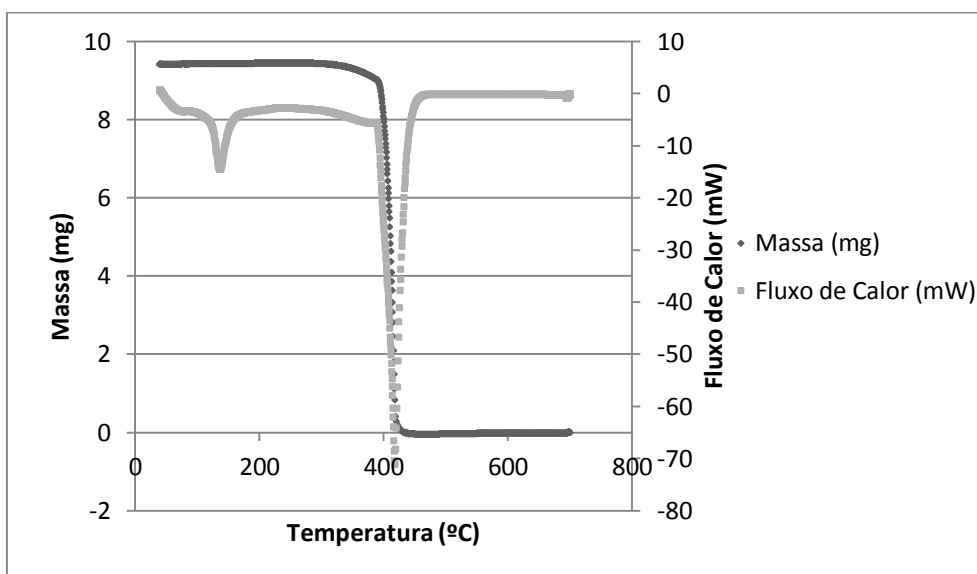


Figura 3.15 - Análise TGA/DSC para o PEAD utilizando o zeólito HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,8 M.

Através da análise da Figura 3.15, constata-se que a temperatura fusão do PEAD é $136,5^\circ\text{C}$, ocorrendo a degradação catalítica do polímero a 418°C .

3.3.2.2.1. Teste de actividade do catalisador

Para verificar se o catalisador HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,8 M, usado na degradação catalítica do PEAD desactivava, procedeu-se à sua reutilização com PEAD fresco. Segue-se a Figura 3.16 e Figura 3.17 com a comparação do fluxo de calor e massa normalizada, respectivamente.

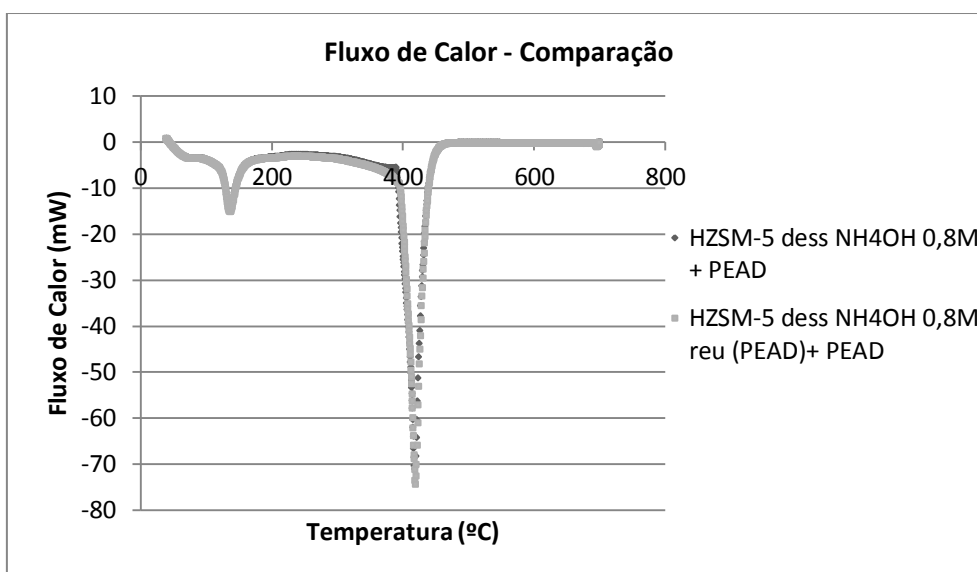


Figura 3.16 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M fresco e reutilizado.

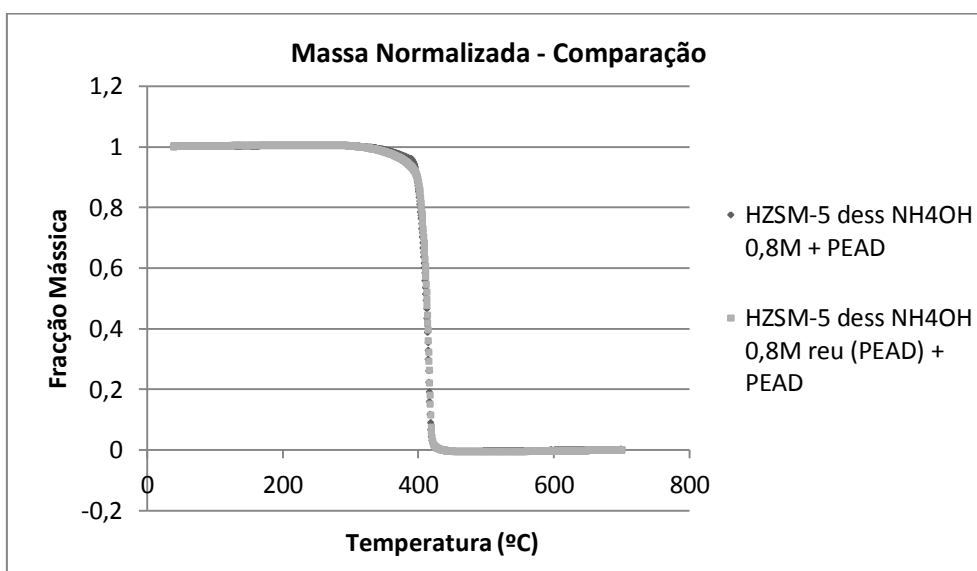


Figura 3.17 - Comparação da fração mássica da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M fresco e reutilizado.

A Tabela 3.8 apresenta os resultados das temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD, usando o zeólito dessilicado com NH_4OH 0,8 M fresco e reutilizando.

Tabela 3.8 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M fresco e reutilizado.

Ensaio	Temperatura de Fusão	Temperatura de Degradação
HZSM-5 dess NH_4OH 0,8 M + PEAD	136,5°C	418°C
HZSM-5 dess NH_4OH 0,8 M reu (PEAD) + PEAD	136,6°C	419°C

Como se pode verificar, quando o catalisador é reutilizado num ensaio cujas condições são idênticas às do anterior, o zeólito dessilicado com NH_4OH 0,8 M perde um pouco da sua actividade, pois a temperatura de degradação catalítica do polímero difere em 1°C , sendo uma perda quase irrisória.

3.3.3. Efeito da dessilicação

Depois de obtidos os resultados para a degradação catalítica do PEAD, utilizando diferentes catalisadores, com e sem tratamento de dessilicação, comparou-se o seu desempenho, avaliando o efeito da dessilicação. Segue-se a comparação do fluxo de calor para os três catalisadores, na Figura 3.18.

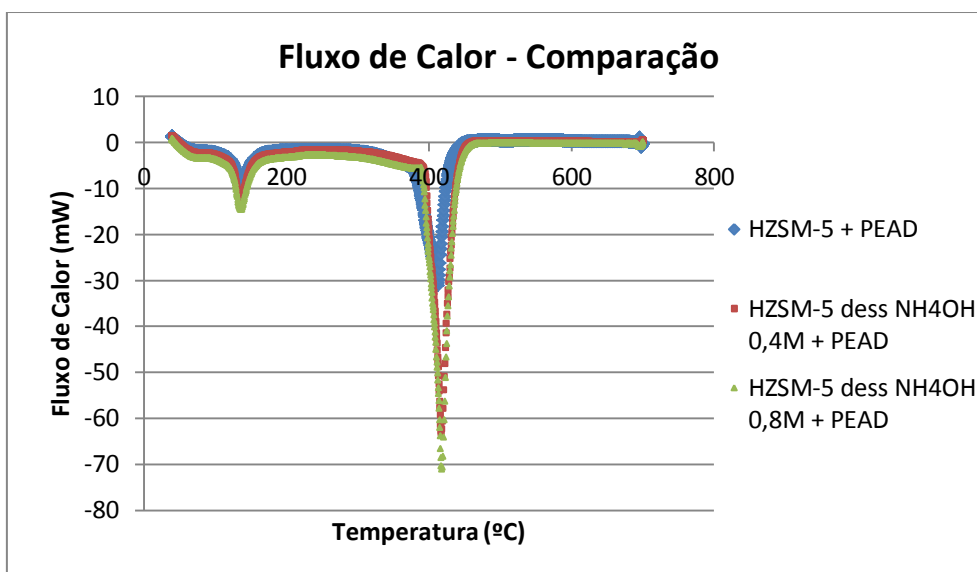


Figura 3.18 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, utilizando HZSM-5, HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M e HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M.

A Tabela 3.9 apresenta as temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD, usando o zeólito sem tratamento, e os que foram submetidos à dessilicação com NH_4OH 0,4 M e 0,8 M.

Tabela 3.9 – Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando o HZSM-5, HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M e HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M.

Ensaio	Temperatura de Fusão	Temperatura de Degradação
HZSM-5 + PEAD	136,9°C	411,8°C
HZSM-5 dess NH_4OH 0,4 M + PEAD	135,9°C	417,4°C
HZSM-5 dess NH_4OH 0,8 M + PEAD	136,5°C	418°C

Como se pode observar pela Figura 3.18 e Tabela 3.9, o zeólito cuja temperatura de degradação catalítica do PEAD foi mais baixa, e portanto teve o melhor desempenho, foi o HZSM-5 sem tratamento de dessilicação, ocorrendo a degradação do PEAD a $411,8^\circ\text{C}$. Seguiu-se o zeólito dessilicado com NH_4OH 0,4 M e por fim o de 0,8 M. Constata-se assim que os zeólitos dessilicados não baixaram a temperatura de degradação catalítica do PEAD como seria de esperar uma vez que com a dessilicação, são criados mesoporos de tamanho uniforme, que em princípio, deveriam melhorar o desempenho catalítico, principalmente devido

ao aumento da difusão e acessibilidade aos centros activos, o que deveria ser particularmente importante para moléculas de grandes dimensões como aquelas que constituem os polímeros. Segue-se a Figura 3.19 elucidativa da variação da massa normalizada em função da temperatura para os três zeólitos.

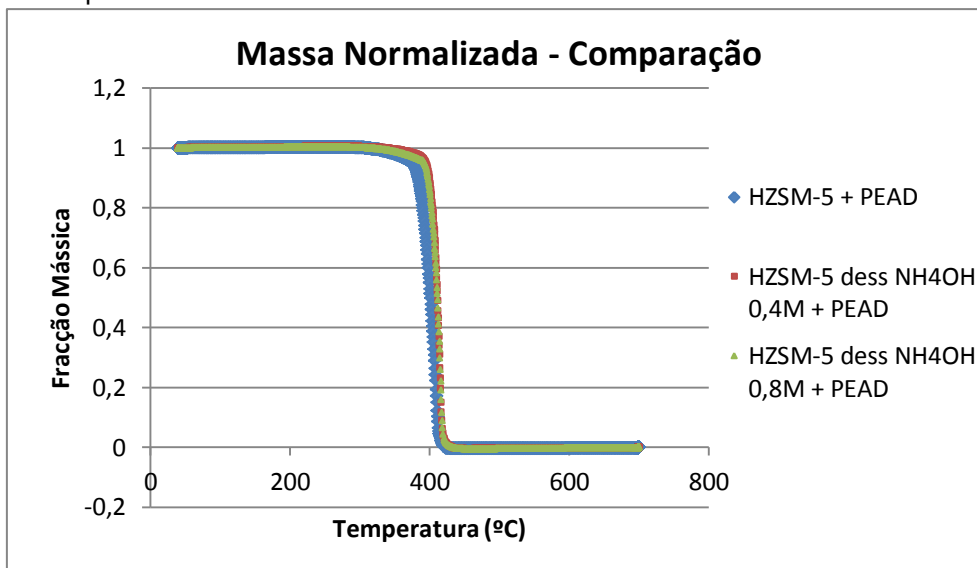


Figura 3.19 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica do PEAD, utilizando HZSM-5, HZSM-5 dess NH₄OH 0,4M e HZSM-5 dess NH₄OH 0,8M.

Observando a Figura 3.19, comprova-se que o catalisador com melhor desempenho na degradação catalítica do PEAD foi o que não sofreu tratamento de dessilicação, dado que este começa a perder massa mais cedo, isto é, a uma temperatura mais baixa.

3.4. Degradação térmica dos Resíduos de Cabos Eléctricos

Inicialmente efectuou-se um primeiro ensaio apenas com resíduos de revestimentos de cabos eléctricos para se entender o seu comportamento durante a pirólise e, depois poder comparar o efeito dos catalisadores na sua degradação.

Na Figura 3.20 encontram-se os resultados obtidos na análise TGA/DSC para os resíduos de cabos eléctricos.

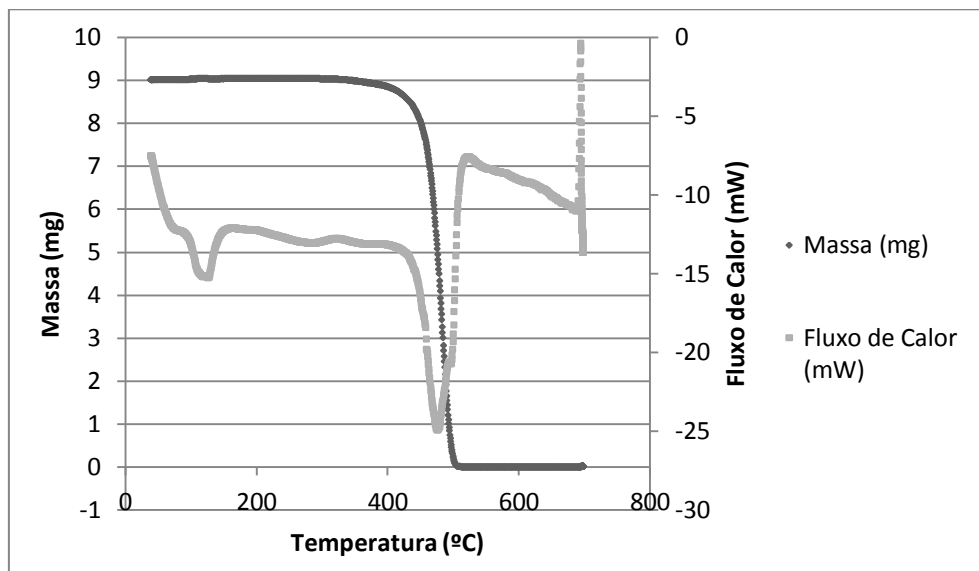


Figura 3.20 - Análise TGA/DSC para os resíduos de cabos eléctricos.

Analisando a Figura 3.20, constata-se que o pico de fusão ocorre a 117,7°C e o pico de degradação térmica dos resíduos de cabos eléctricos ocorre a 478,2°C, acompanhado de perda de massa.

Como já referido no capítulo anterior, sabe-se que os resíduos de cabos eléctricos, que foram fornecidos pela Pyroplas, são compostos principalmente por polietileno, polipropileno, alumínio, retardantes de chama, e negro de fumo.

No capítulo da degradação térmica de PEAD, verificou-se que este funde a 135,9°C e degrada a 488,4°C. Comparando as degradações térmicas dos resíduos de cabos eléctricos com o PEAD, quer o pico de fusão, quer o pico e degradação têm valores relativamente diferentes, podendo observar-se que o pico de fusão, ao contrário do PEAD puro, é bastante largo, o que é consistente com o pressuposto que os resíduos de revestimentos de cabos eléctricos são uma mistura de vários compostos, não se comportando como um polímero puro.

3.5. Degradação Catalítica dos Resíduos de Cabos Eléctricos

Realizou-se também a degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos utilizando o zeólito HZSM-5 com e sem tratamento de dessilicação. Efectuaram-se ainda testes de actividade aos catalisadores.

3.5.1. Com o Zeólito HZSM-5

Segue-se a Figura 3.21 com os resultados obtidos para a pirólise catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, usando como catalisador o zeólito HZSM-5.

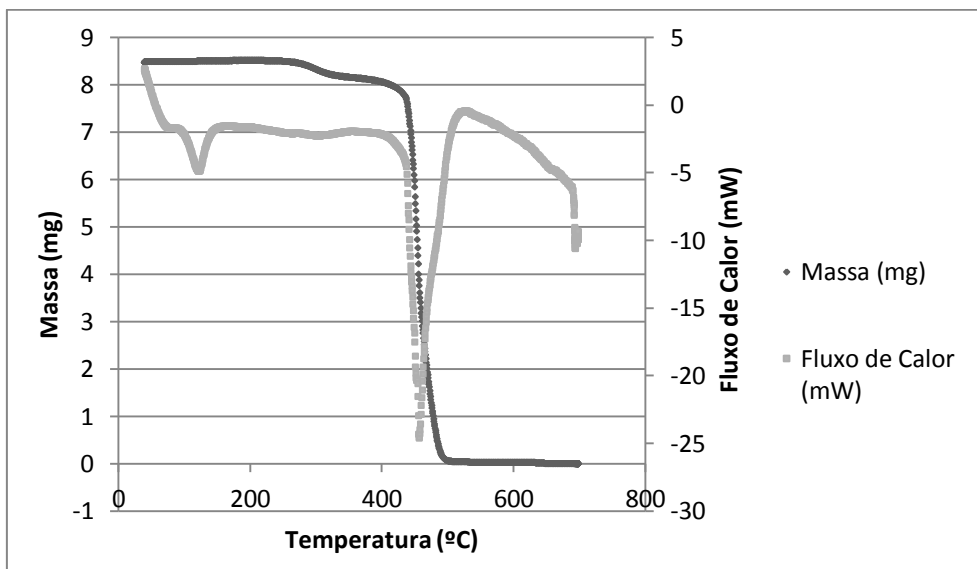


Figura 3.21 - Análise TGA/DSC para os resíduos de cabos eléctricos utilizando o zeólito HZSM-5.

Através da análise da Figura 3.21, constata-se que a temperatura fusão dos resíduos de cabos eléctricos é 121,8°C, ocorrendo a degradação catalítica da mistura a 456,8°C.

Segue-se a Figura 3.22 e Figura 3.23 elucidativas do fluxo de calor e massa normalizada, respectivos da degradação térmica e catalítica dos resíduos de cabos eléctricos utilizando o zeólito HZSM-5.

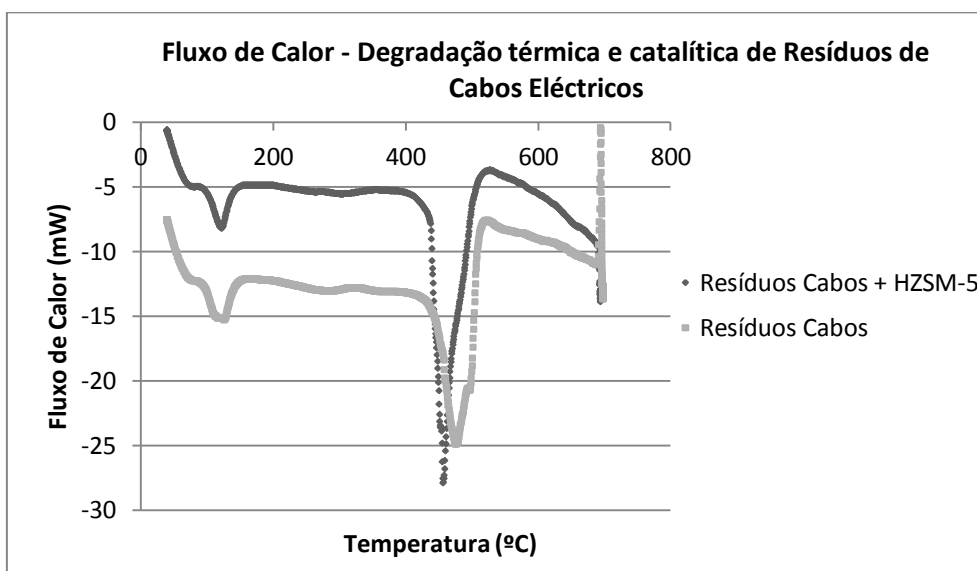


Figura 3.22 - Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica/catalítica dos resíduos de cabos eléctricos.

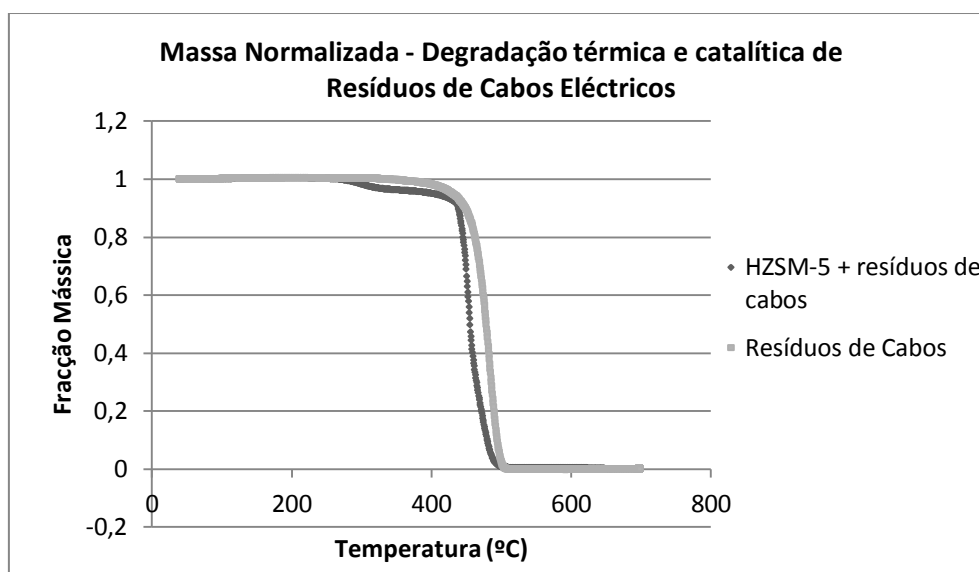


Figura 3.23 - Fração mássica obtida na degradação térmica/catalítica dos resíduos de cabos eléctricos.

A Tabela 3.10 apresenta as respectivas temperaturas de fusão e degradação respectivas da degradação térmica e catalítica dos resíduos de cabos eléctricos.

Tabela 3.10 - Temperaturas de fusão e degradação para a degradação térmica e catalítica dos resíduos de cabos eléctricos.

Ensaio	Temperatura de Fusão	Temperatura de Degradação
Resíduos de Cabos Eléctricos	117,7°C	478,2°
HZSM-5 + Resíduos de Cabos Eléctricos	121,8°C	456,8°C

Analisando a Figura 3.22, Figura 3.23 e Tabela 3.10, conclui-se que a degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, utilizando o zeólito HZSM-5, baixa a temperatura de degradação da mistura em cerca de 21°C, iniciando a sua degradação mais cedo, isto é, a uma temperatura inferior, relativamente à pirólise térmica.

3.5.1.1. Teste de actividade do catalisador

Para verificar se o catalisador, HZSM-5, empregue na degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos desactivava, procedeu-se à sua reutilização com PEAD fresco. Segue-se a Figura 3.24 e Figura 3.25 com a comparação do fluxo de calor e massa normalizada, respectivamente.

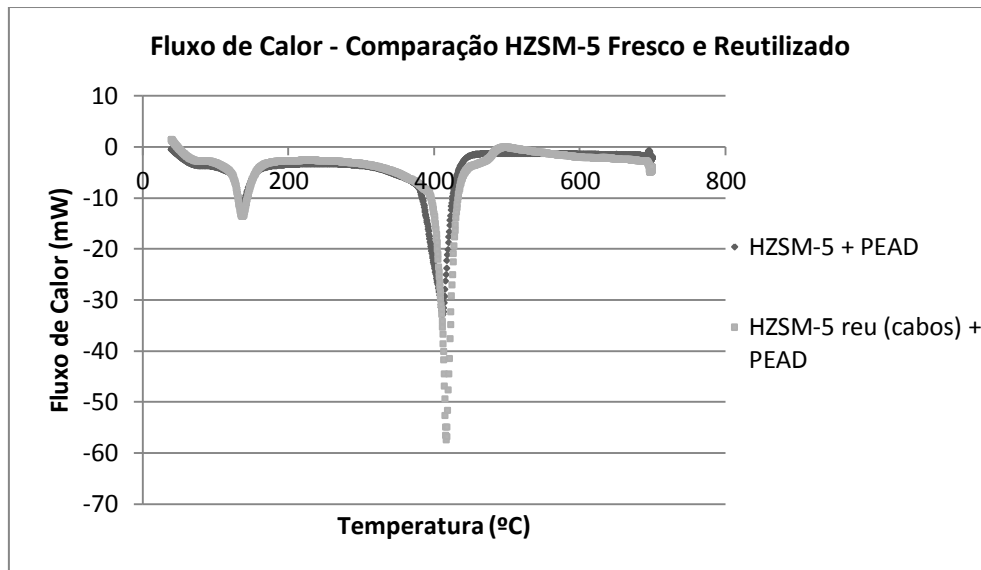


Figura 3.24 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 fresco e reutilizado.

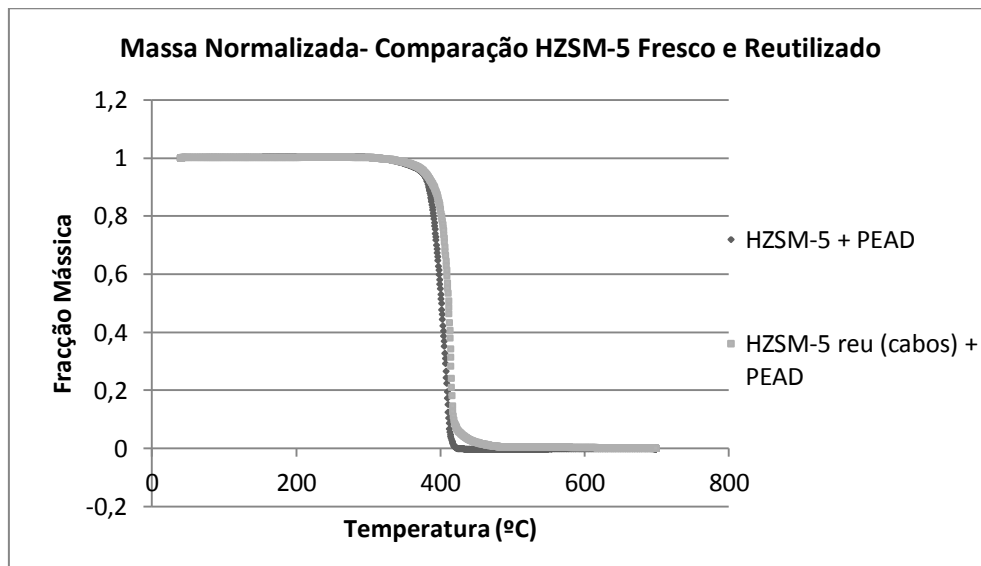


Figura 3.25 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 fresco e reutilizado.

A Tabela 3.11 apresenta os resultados das temperaturas de fusão e degradação aquando a degradação catalítica do PEAD, usando HZSM-5 fresco e reutilizando o que tinha sido empregue na degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos.

Tabela 3.11 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando HZSM-5 fresco e reutilizado.

Ensaio	Temperatura de Fusão	Temperatura de Degradação
HZSM-5 + PEAD	136,9°C	411,8°C
HZSM-5 reu (cabos) + PEAD	137,3°C	416,7°C

Como se pode verificar pela análise da Figura 3.24, Figura 3.25 e Tabela 3.11, quando o HZSM-5, empregue na degradação dos resíduos de cabos eléctricos, é reutilizado num ensaio com PEAD fresco, cujas condições são idênticas às do anterior, perde um pouco da sua

actividade. Apesar de se afirmar que perdeu alguma actividade, note-se que não foi uma perda acentuada, pois a temperatura de degradação catalítica do PEAD difere nos dois ensaios em cerca de 5°C.

É importante referir que a desactivação do HZSM-5 na presença dos resíduos de cabos eléctricos é superior relativamente à do PEAD. Isto era espectável, pois o PEAD é um plástico puro, enquanto os resíduos plásticos de cabos eléctricos são uma mistura de vários compostos, podendo ter na sua constituição aditivos ou outras substâncias que levam a uma desactivação mais acentuada do zeólito.

3.5.2. Com o Zeólito HZSM-5 dessilicado

Apresentam-se primeiramente os resultados da degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos utilizando o zeólito dessilicado com NH_4OH 0,4 M, seguindo-se os resultados do último tratamento, utilizando NH_4OH 0,8 M.

3.5.2.1. HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,4 M

Segue-se a Figura 3.26 elucidativa da degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, utilizando o zeólito HZSM-5, dessilicado com NH_4OH 0,4 M.

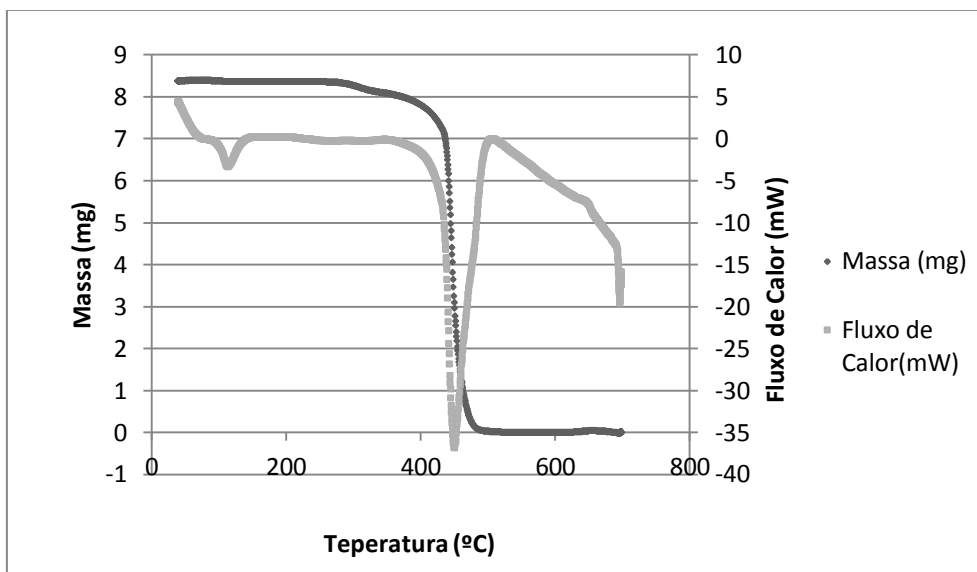


Figura 3.26 - Análise TGA/DSC para os resíduos de cabos eléctricos utilizando o zeólito HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,4M.

Pela observação da Figura 3.26, verifica-se que a temperatura fusão dos resíduos de cabos eléctricos é 112,6°C, ocorrendo a degradação catalítica da mistura a 450,2°C.

3.5.2.1. 1. Teste de actividade do catalisador

Para verificar se o HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,4M empregue na degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos desactivava, procedeu-se à sua reutilização com PEAD fresco. Apresenta-se a Figura 3.27 e Figura 3.28 com a comparação do fluxo de calor e massa normalizada, respectivamente.

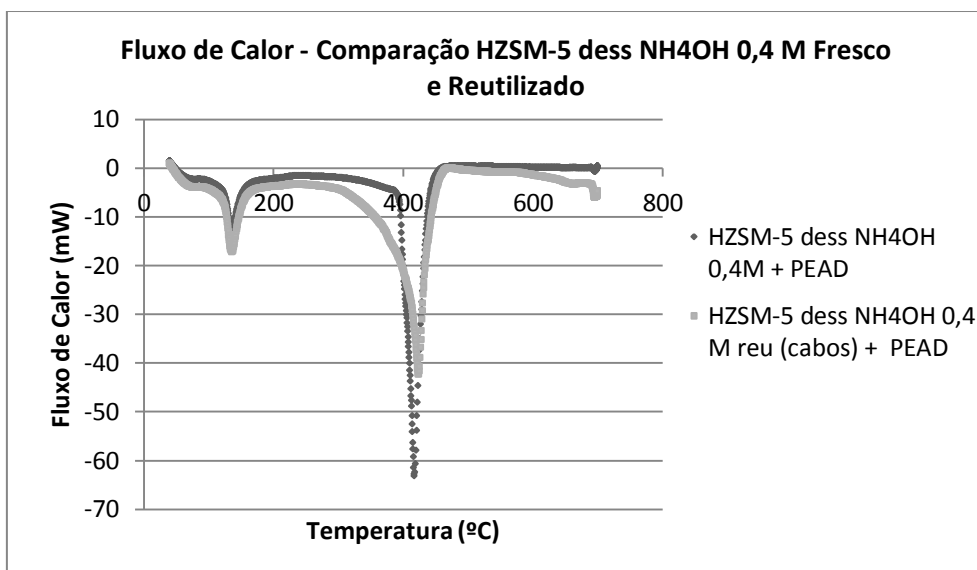


Figura 3.27 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH₄OH 0,4M fresco e reutilizado

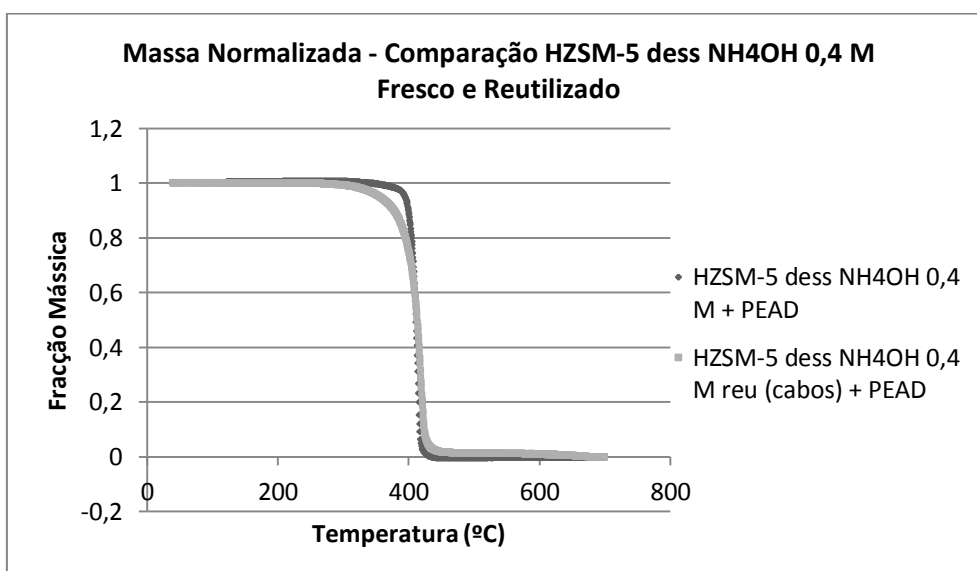


Figura 3.28 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH₄OH 0,4M fresco e reutilizado.

Tabela 3.12 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando HZSM-5 dess NH₄OH 0,4M fresco e reutilizado.

Ensaio	Temperatura de Fusão	Temperatura de Degradação
HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4 M+ PEAD	135,9°C	417,4°C
HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4 M reu (cabos) + PEAD	135,8°C	423,5°C

Pela análise da Figura 3.27, Figura 3.28 e Tabela 3.12, quando o zeólito HZSM-5 dessilicado com NH₄OH 0,4M, empregue na degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, é reutilizado num ensaio cujas condições são idênticas às do anterior com PEAD fresco, perde

um pouco da sua actividade. Pois a temperatura de degradação catalítica do PEAD difere nos dois ensaios em cerca de 6°C. O zeólito reutilizado começa a degradar o PEAD a uma temperatura mais baixa, alargando assim o intervalo de degradação do polímero.

3.5.2.2. HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,8 M

Segue-se a Figura 3.29 elucidativa da degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, utilizando o zeólito HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,8 M.

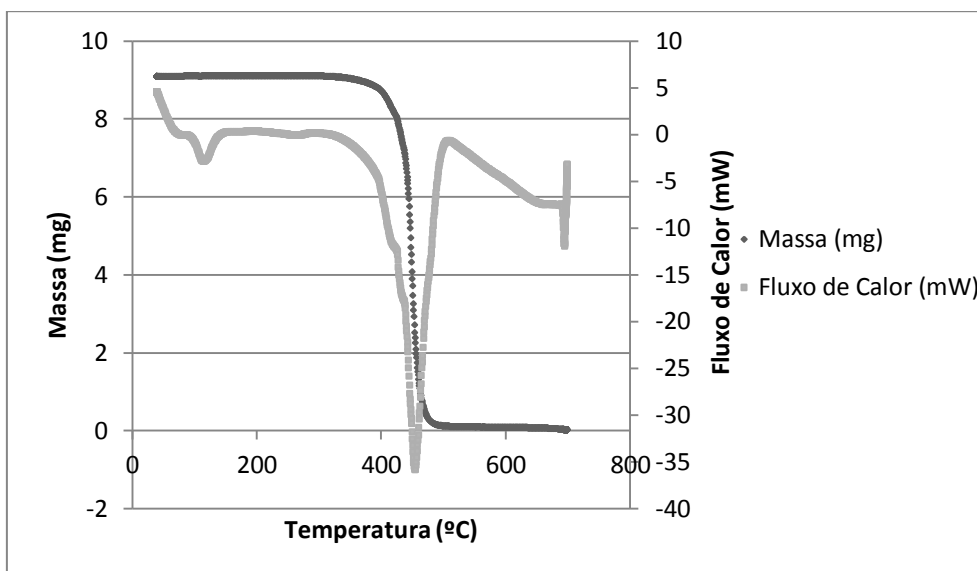


Figura 3.29 - Análise TGA/DSC para os resíduos de cabos eléctricos utilizando o zeólito HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,8M.

Analisando a Figura 3.29 verifica-se que a temperatura fusão dos resíduos de cabos eléctricos é 114,1°C, ocorrendo a degradação catalítica a 454,8°C.

3.5.2.2.1. Teste de actividade do catalisador

De modo a averiguar se o HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,8M utilizado na degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos desactivava, procedeu-se à sua reutilização com PEAD fresco. Apresenta-se a Figura 3.30 e Figura 3.31 com a comparação do fluxo de calor e massa normalizada, respectivamente.

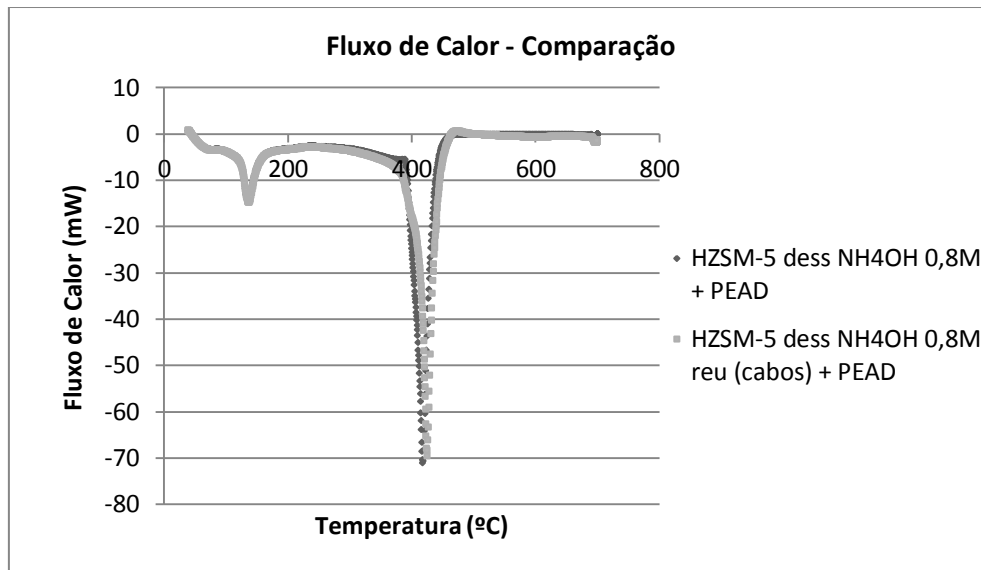


Figura 3.30 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M fresco e reutilizado.

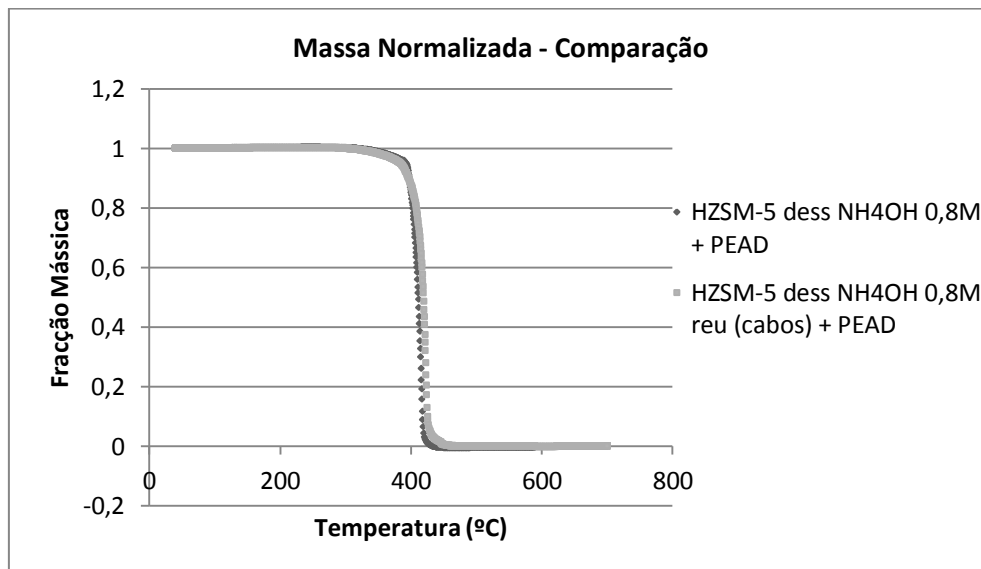


Figura 3.31 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M fresco e reutilizado.

Tabela 3.13 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M fresco e reutilizado.

Ensaio	Temperatura de Fusão	Temperatura de Degradação
HZSM-5 dess NH_4OH 0,8 M+ PEAD	136,5°C	418°C
HZSM-5 dess NH_4OH 0,8 M reu (cabos) + PEAD	137,1°C	424,4°C

Pela análise da Figura 3.30, Figura 3.31 e Tabela 3.13, quando o zeólito HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,8M, utilizado na degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, é reutilizado num ensaio cujas condições são idênticas às do anterior com PEAD fresco, perde

um pouco da sua actividade, uma vez que temperatura de degradação catalítica do PEAD difere nos dois ensaios em aproximadamente 6°C.

3.5.3. Efeito da dessilicação

Analizou-se, assim, o desempenho dos catalisadores empregues na degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, averiguando-se o efeito da dessilicação. Segue-se a comparação do fluxo de calor para os três zeólitos, na Figura 3.32.

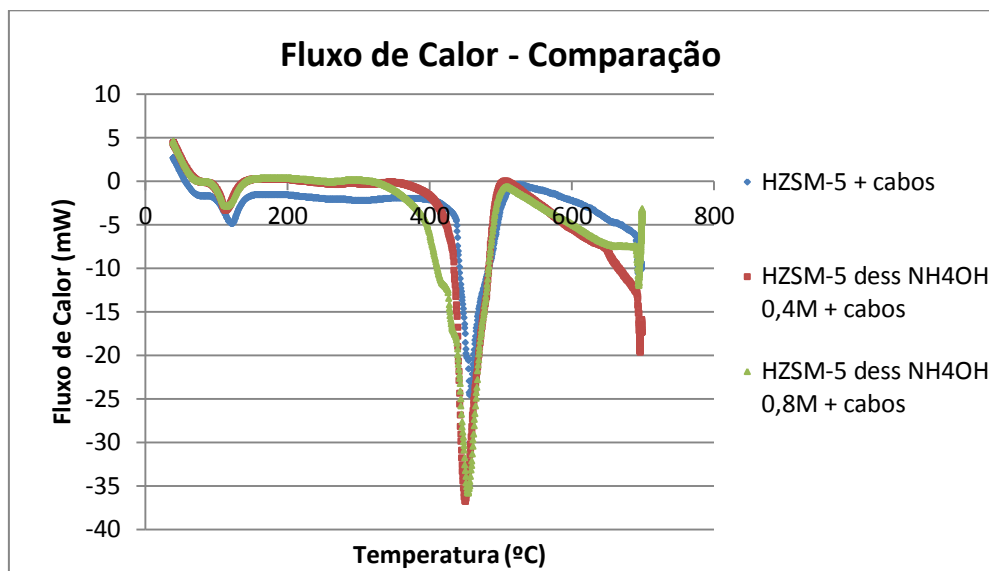


Figura 3.32 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, utilizando HZSM-5, HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M e HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M.

A Tabela 3.14 apresenta as temperaturas de fusão e degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, usando o zeólito sem tratamento e os que foram submetidos à dessilicação com NH_4OH 0,4 M e 0,8 M respectivamente.

Tabela 3.14 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos utilizando o HZSM-5, HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M e HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M.

Ensaio	Temperatura de Fusão	Temperatura de Degradação
HZSM-5 + cabos	121,8°C	456,8°C
HZSM-5 dess NH_4OH 0,4 M + cabos	112,6°C	450,2°C
HZSM-5 dess NH_4OH 0,8 M + cabos	114,1°C	454,8°C

Segue-se a Figura 3.33 com a variação da massa normalizada em função da temperatura para os três zeólitos.

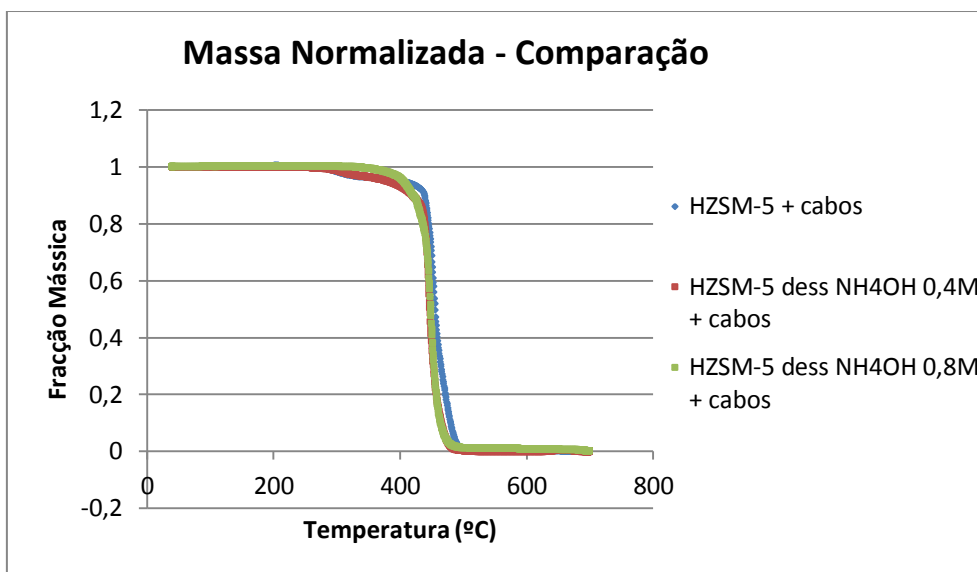


Figura 3.33 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, utilizando HZSM-5, HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M e HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M.

Como se pode observar na Figura 3.32, Figura 3.33 e Tabela 3.14, o zeólito que apresentou uma temperatura de degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos mais baixa foi o HZSM-5 dessilicado com a base NH_4OH 0,4M, degradando-os a $450,2^\circ\text{C}$. Este catalisador baixou a temperatura de degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos em cerca de 6°C relativamente ao zeólito sem tratamento de dessilicação. Por outro lado o zeólito dessilicado com NH_4OH 0,8M começou por degradar os resíduos de cabos eléctricos mais cedo do que os outros dois, alargando o intervalo de degradação. Já este baixou a temperatura de degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos em cerca de 2°C relativamente ao zeólito sem tratamento de dessilicação.

A dessilicação, como já mencionado, consiste num tratamento alcalino capaz de alterar as partes amorfas do zeólito, criando mesoporos de tamanho uniforme. Referiu-se na caracterização textural que os zeólitos dessilicados apresentam um volume mesoporoso superior ao zeólito sem tratamento.

Note-se ainda que, relativamente aos resultados da caracterização de acidez, o zeólito HZSM-5 dess NH_4OH 0,4 M foi o que apresentou uma acidez total superior. Como já referido a actividade é directamente proporcional à acidez, quanto maior a acidez, maior actividade, podendo justificar-se assim o melhor desempenho do HZSM-5 dess NH_4OH 0,4 M para a degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos. Assim, relativamente à degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, pode afirmar-se que o tratamento sortiu efeito no desempenho dos catalisadores, melhorando a sua actividade.

3.6. Degradação térmica do hidrocarboneto n-C50

Neste subcapítulo estuda-se o comportamento do hidrocarboneto n-C50, de modo a verificar no capítulo seguinte, onde serão abordadas as transformações de misturas de hidrocarbonetos com plásticos, se este tem influência no catalisador na degradação catalítica dos resíduos de revestimentos de cabos eléctricos.

Efectuou-se um primeiro ensaio apenas com n-C50 para perceber o seu comportamento durante a pirólise, e posteriormente poder comparar o seu efeito na mistura de catalisador e resíduos de cabos eléctricos com diferentes proporções. Segue-se a Figura 3.34 elucidativa da degradação térmica do hidrocarboneto n-C50.

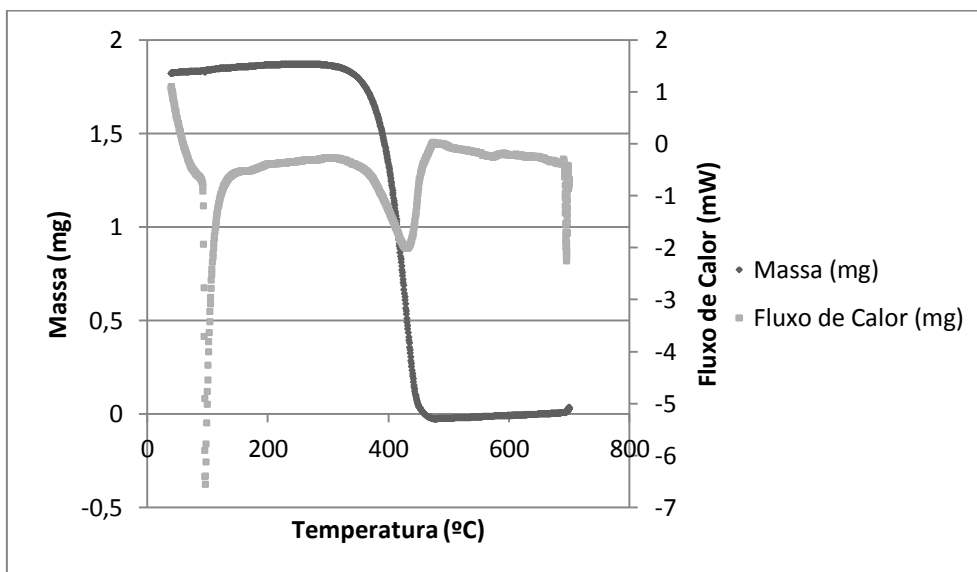


Figura 3.34 - Análise TGA/DSC para o hidrocarboneto n-C50.

Através da observação da Figura 3.34, constata-se que o ponto de fusão do hidrocarboneto ocorre a 96,3°C, sendo que a degradação térmica do mesmo ocorre a 429,3°C. Note-se que a temperatura de ebulição do C50 é 578,4°C. Pode assim confirmar-se que, de facto, a 429,3°C ocorre degradação térmica, ainda que seja provável que, a essa temperatura, haja já alguma vaporização.

3.7. Degradação catalítica do Hidrocarboneto C50

Realizou-se a degradação catalítica do hidrocarboneto n-C50 utilizando o zeólito HZSM-5 com e sem tratamento de dessilicação. Efectuaram-se ainda testes de actividade aos catalisadores.

3.7.1. Com o Zeólito HZSM-5

Segue-se a Figura 3.35 com os resultados obtidos para a pirólise catalítica do hidrocarboneto n-C50, usando como catalisador o zeólito HZSM-5.

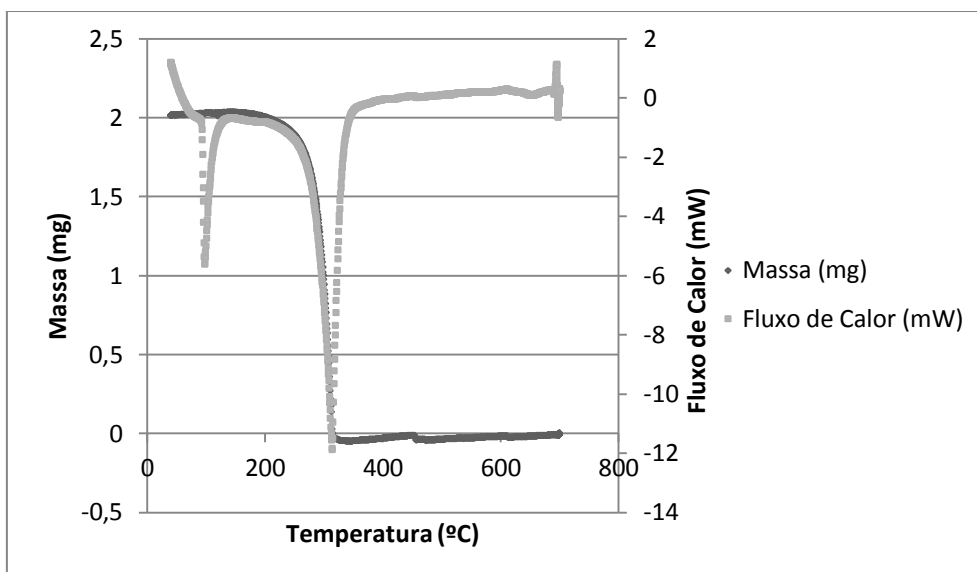


Figura 3.35 - Análise TGA/DSC para o n-C50 utilizando o zeólito HZSM-5.

Observando a Figura 3.35, verifica-se que a temperatura de fusão medida para o n-C50 é 97,5°C, ocorrendo a degradação catalítica do mesmo a 314,4°C. Segue-se a Figura 3.36 e Figura 3.37, elucidativas do fluxo de calor e massa normalizada, respectivos da degradação térmica e catalítica do hidrocarboneto n-C50 utilizando HZSM-5.

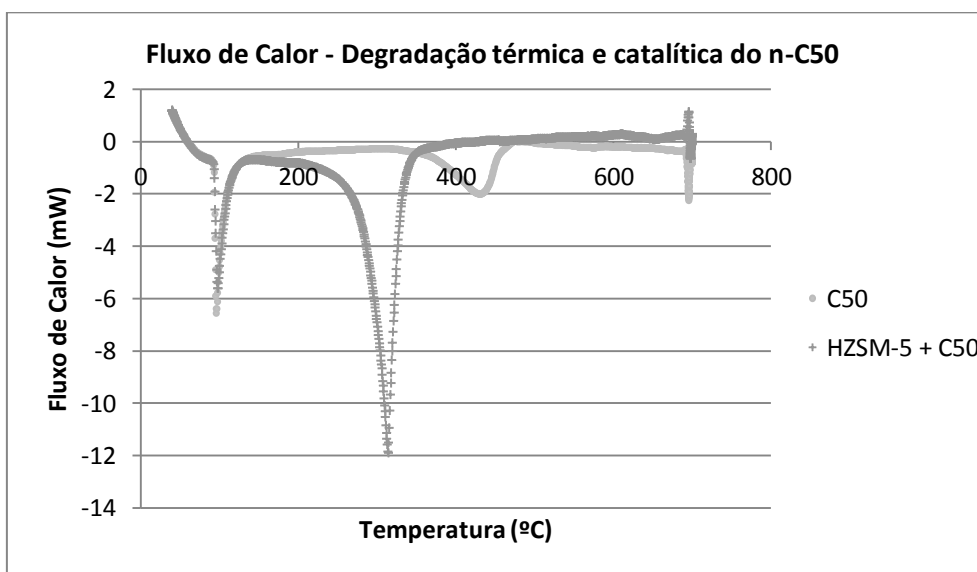


Figura 3.36 - Fluxo de calor corrigido obtido na degradação térmica/catalítica do n-C50.

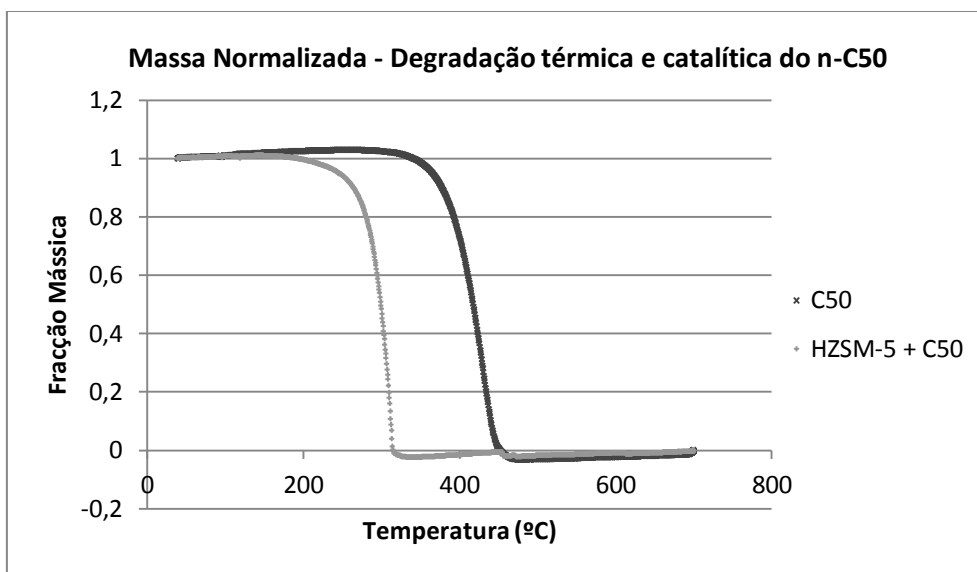


Figura 3.37 - Fração mássica obtida na degradação térmica/catalítica do n-C50.

A Tabela 3.15 apresenta as respectivas temperaturas de fusão e degradação da degradação térmica e catalítica do hidrocarboneto.

Tabela 3.15 - Temperaturas de fusão e degradação para a degradação térmica e catalítica do n-C50.

Ensaio	Temperatura de Fusão	Temperatura de Degradação
n-C50	96,3°C	429,3°C
HZSM-5 + n-C50	97,5°C	314,4°C

Analisando a Figura 3.36, Figura 3.37 e Tabela 3.15, conclui-se que a degradação catalítica do hidrocarboneto, utilizando o zeólito HZSM-5, baixa a sua temperatura de degradação em cerca de 115°C, iniciando a sua degradação muito mais cedo, isto é, a uma temperatura bastante inferior relativamente à pirólise térmica.

3.7.1.1. Teste de actividade do catalisador

Para verificar se o catalisador, HZSM-5, empregue na degradação catalítica do hidrocarboneto desactivava, procedeu-se à reutilização do mesmo com PEAD fresco. Segue-se a Figura 3.38 e Figura 3.39 com a comparação do fluxo de calor e massa normalizada, respectivamente.

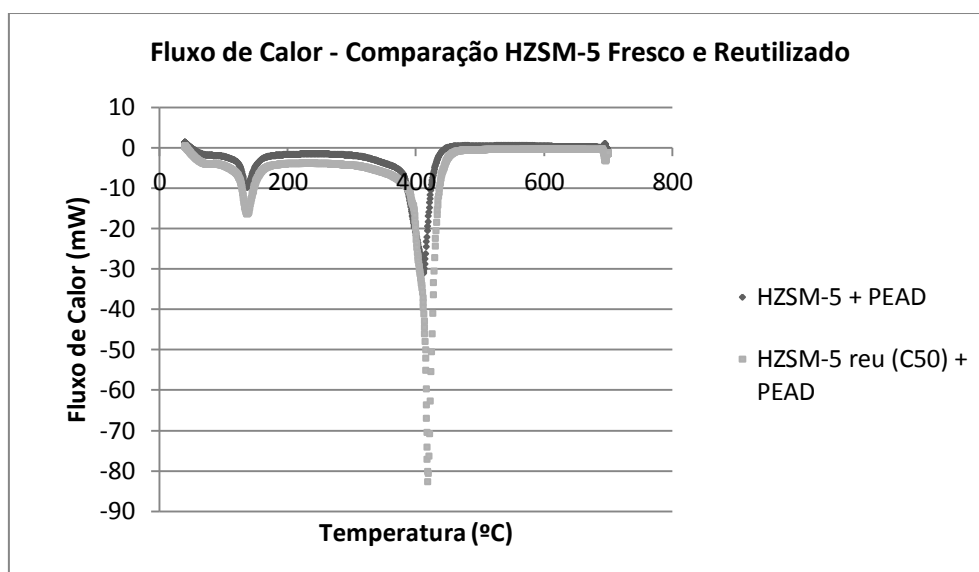


Figura 3.38 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 fresco e reutilizado.

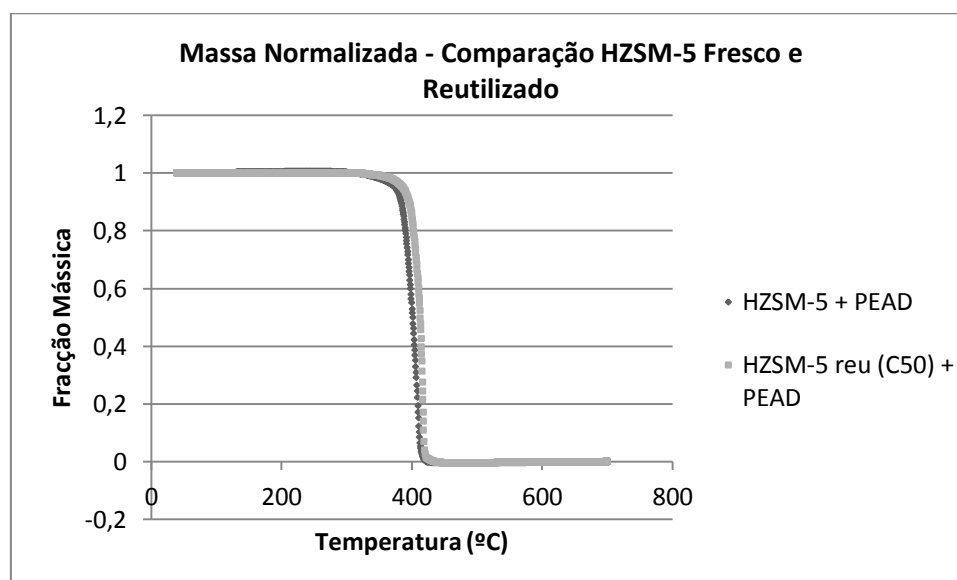


Figura 3.39 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 fresco e reutilizado.

A Tabela 3.16 apresenta os resultados da degradação catalítica do PEAD, usando HZSM-5 fresco e reutilizando o HZSM-5 empregue na degradação catalítica hidrocarboneto n-C50.

Tabela 3.16 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando HZSM-5 fresco e reutilizado.

Ensaio	Temperatura de Fusão	Temperatura de Degradação
HZSM-5 + PEAD	136,9°C	411,8°C
HZSM-5 reu (n-C50) + PEAD	136,9°	418,9°C

Como se pode verificar pela análise da Figura 3.38, Figura 3.39 e Tabela 3.16, quando o HZSM-5, empregue na degradação do hidrocarboneto n-C50, é reutilizado num ensaio com PEAD fresco, cujas condições são idênticas às do anterior, perde um pouco da sua actividade,

pois a temperatura de degradação catalítica do PEAD difere nos dois ensaios em cerca de 7°C. No entanto esta diferença, mais uma vez, é muito pequena, indicando uma fraca desactivação.

3.7.2. Com o Zeólito HZSM-5 dessilicado

À semelhança das análises anteriores, apresentam-se inicialmente os resultados da degradação catalítica do hidrocarboneto n-C50 utilizando o HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,4 M, seguindo-se os resultados do último tratamento ao zeólito, utilizando NH_4OH 0,8 M.

3.7.2.1. HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,4 M

Segue-se a Figura 3.40 elucidativa da degradação catalítica do hidrocarboneto n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5, dessilicado com NH_4OH 0,4 M.

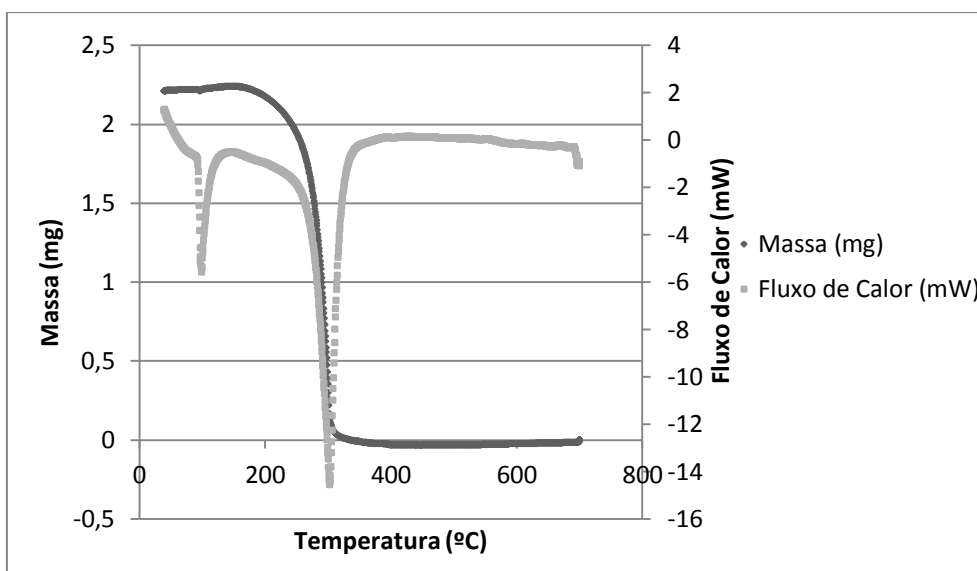


Figura 3.40 - Análise TGA/DSC para o n-C50 utilizando o zeólito HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,4M.

Através da análise da Figura 3.40, constata-se que a temperatura fusão hidrocarboneto é 99,3°C, ocorrendo a degradação catalítica do mesmo a 302,9°C.

3.7.2.1.1. Teste de actividade do catalisador

Para verificar se o HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,4M empregue na degradação catalítica do hidrocarboneto desactivava, procedeu-se à reutilização do mesmo com PEAD fresco. Apresenta-se a Figura 3.41 e Figura 3.42 com a comparação do fluxo de calor e massa normalizada, respectivamente.

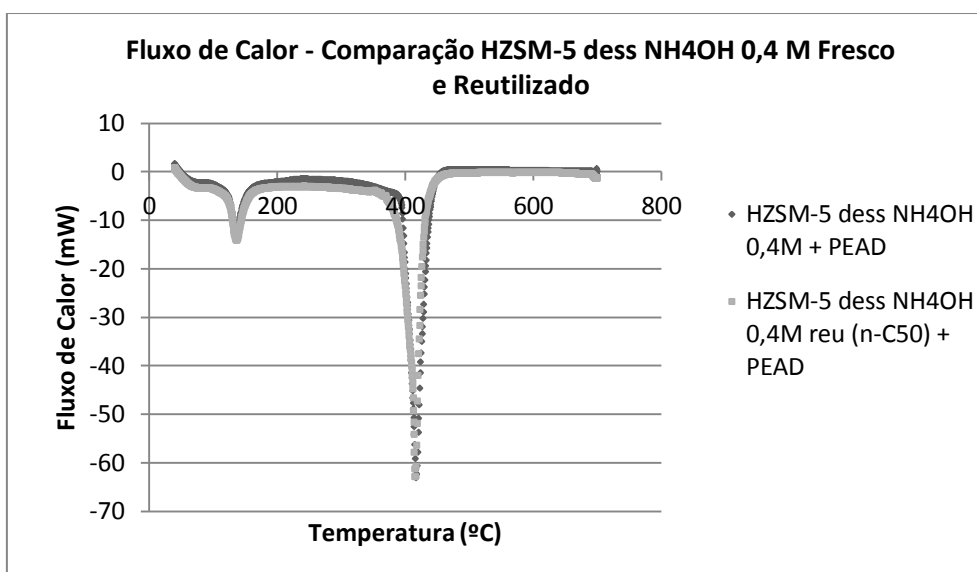


Figura 3.41 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH₄OH 0,4M fresco e reutilizado.

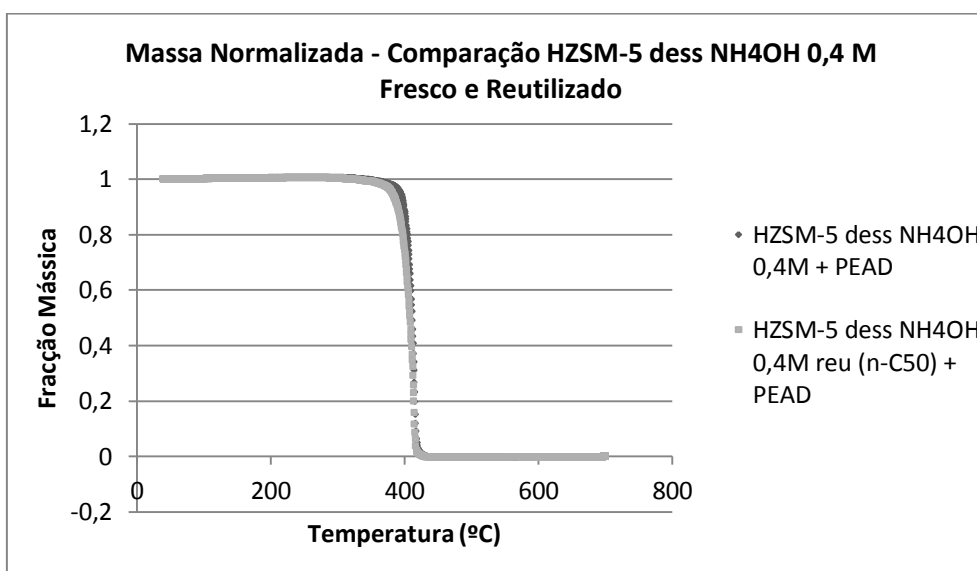


Figura 3.42 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH₄OH 0,4M fresco e reutilizado.

A Tabela 3.17 apresenta os resultados da degradação catalítica do PEAD, usando HZSM-5 dessilicado com NH₄OH 0,4M fresco e reutilizado, que tinha sido empregue na degradação catalítica hidrocarboneto n-C50.

Tabela 3.17 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando HZSM-5 dess NH₄OH 0,4M fresco e reutilizado.

Ensaio	Temperatura de Fusão	Temperatura de Degradação
HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4 M+ PEAD	135,9°C	417,4°C
HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4 M reu (n-C50) + PEAD	136,8°C	415,5°C

Como se pode verificar pela análise da Figura 3.41, Figura 3.42 e Tabela 3.17, quando o zeólito dessilicado com NH_4OH 0,4M, empregue na degradação do hidrocarboneto n-C50, é reutilizado num ensaio com PEAD fresco, cujas condições são idênticas às do anterior, não perde actividade. Tal é justificável pelo facto da temperatura de degradação catalítica do PEAD diminuir cerca de 2°C em relação ao zeólito dessilicado fresco, ou seja, melhorou a sua actividade, ainda que a diferença não seja significativa.

3.7.2.2. HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,8 M

Segue-se a Figura 3.43 elucidativa da degradação catalítica do hidrocarboneto n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5, dessilicado com NH_4OH 0,4 M

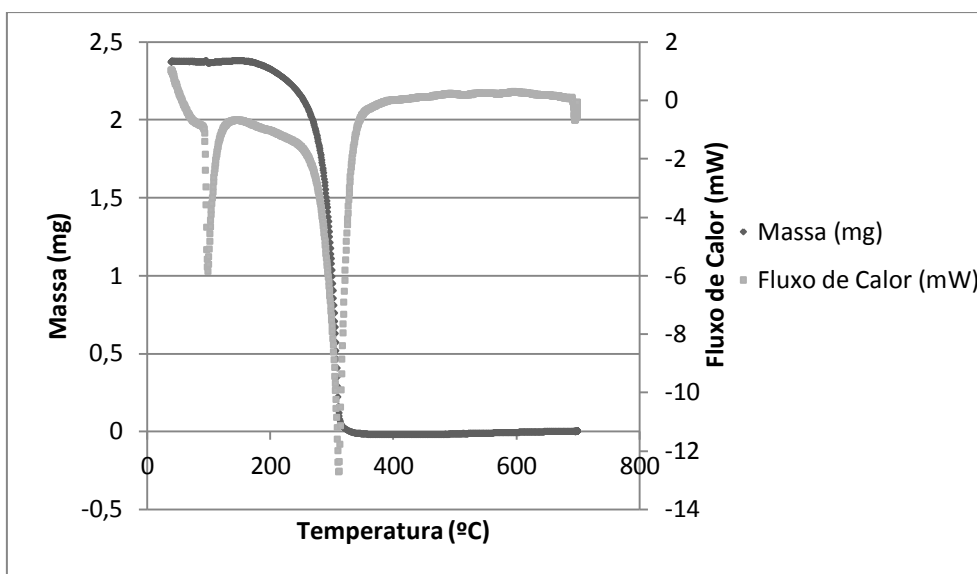


Figura 3.43 - Análise TGA/DSC para o n-C50 utilizando o zeólito HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,8M.

Pela observação da Figura 3.43 verifica-se que a temperatura fusão hidrocarboneto é $98,6^\circ\text{C}$, ocorrendo a degradação catalítica do mesmo a $311,2^\circ\text{C}$.

3.7.2.2.1. Teste de actividade do catalisador

De modo a averiguar se o HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,8M utilizado na degradação catalítica do hidrocarboneto n-C50 desactivava, procedeu-se à sua reutilização com PEAD fresco. Apresenta-se a Figura 3.44 e Figura 3.45 com a comparação do fluxo de calor e massa normalizada, respectivamente.

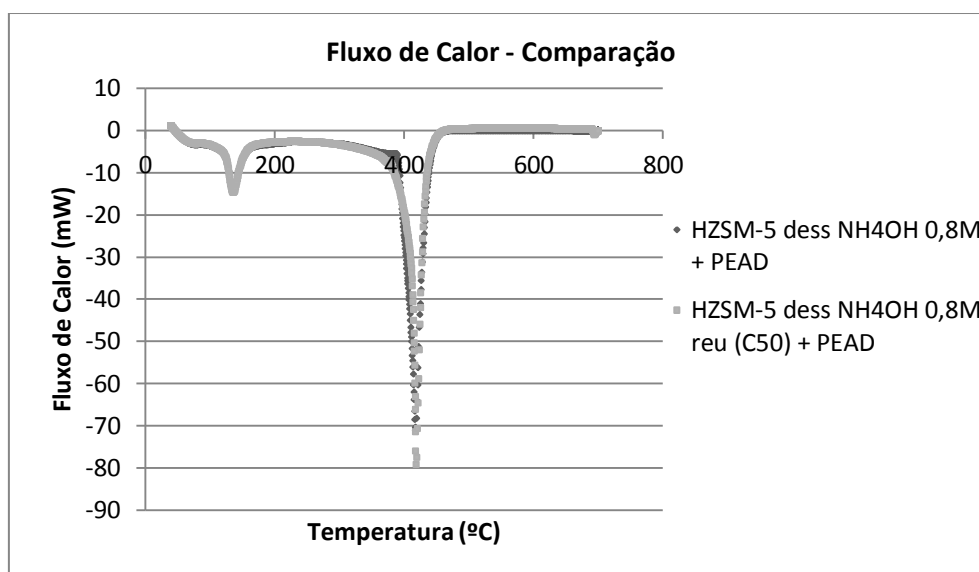


Figura 3.44 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M fresco e reutilizado.

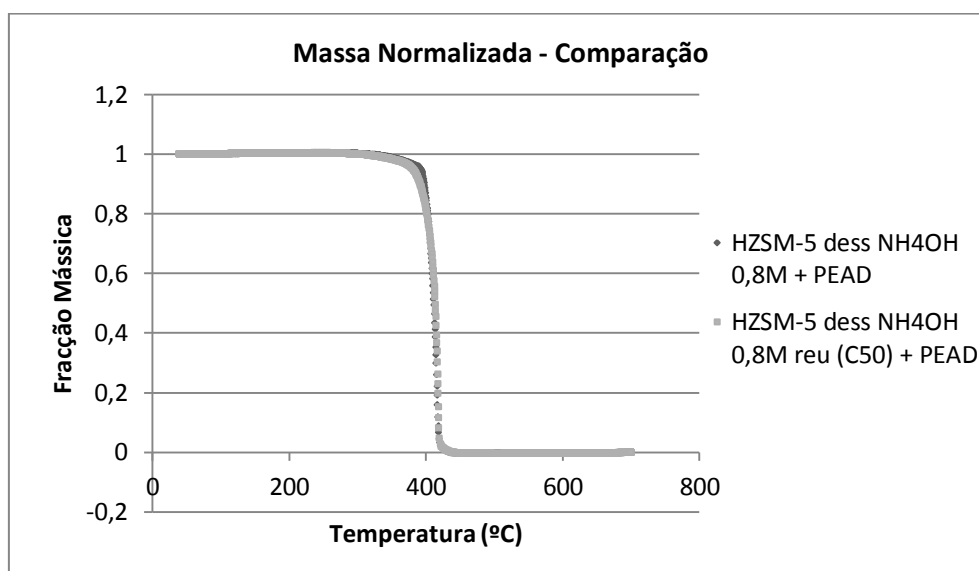


Figura 3.45 - Comparação da fração mássica da degradação catalítica do PEAD, com HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M fresco e reutilizado.

Tabela 3.18 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica do PEAD utilizando HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M fresco e reutilizado.

Ensaio	Temperatura de Fusão	Temperatura de Degradação
HZSM-5 dess NH_4OH 0,8 M+ PEAD	136,5°C	418°C
HZSM-5 dess NH_4OH 0,8 M reu (C50) + PEAD	136,2°C	418,8°C

Pela análise da Figura 3.44, Figura 3.45 e Tabela 3.18, quando o zeólito HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,8M, empregue na degradação catalítica do hidrocarboneto n-C50, é reutilizado

num ensaio cujas condições são idênticas às do anterior com PEAD fresco, mantém a sua actividade pois a temperatura de degradação é muito próxima nos dois ensaios.

3.7.3. Efeito da dessilicação

Avaliou-se, assim, o desempenho dos catalisadores empregues na degradação catalítica do hidrocarboneto n-C50, averiguando-se o efeito da dessilicação. Segue-se a comparação do fluxo de calor para os três zeólitos, na Figura 3.46.

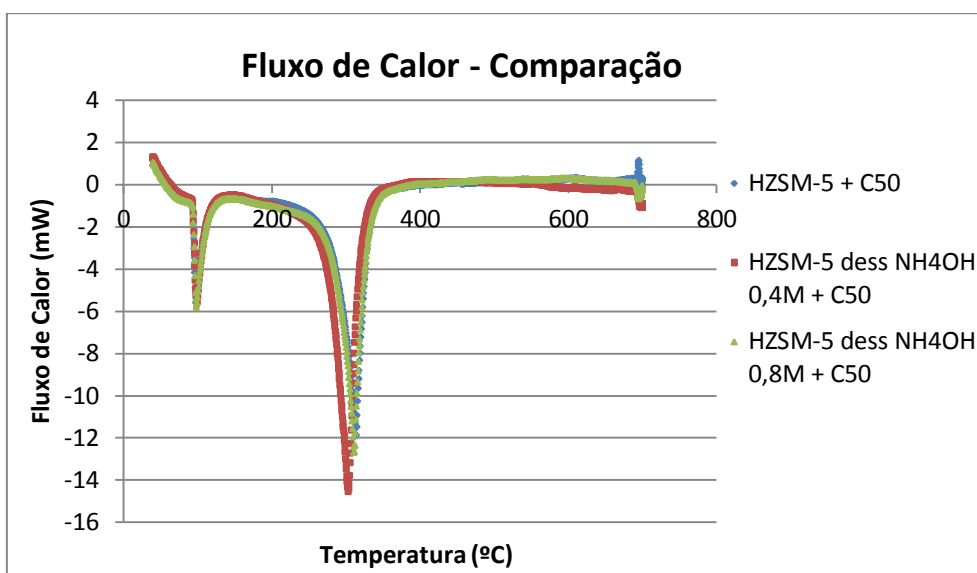


Figura 3.46 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica dos n-C50, utilizando HZSM-5, HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M e HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M.

A Tabela 3.19 apresenta as temperaturas de fusão e degradação catalítica do hidrocarboneto, usando o zeólito sem tratamento e os que foram submetidos à dessilicação com NH_4OH 0,4 M e 0,8 M respectivamente.

Tabela 3.19 - Temperaturas de fusão e degradação catalítica do n-C50 utilizando o HZSM-5, HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M e HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M.

Ensaio	Temperatura de Fusão	Temperatura de Degradação
HZSM-5 + C50	97,5°C	314,4°C
HZSM-5 dess NH_4OH 0,4 M + C50	99,3°C	302,9°C
HZSM-5 dess NH_4OH 0,8 M + C50	98,6°C	311,2°C

Segue-se a Figura 3.47 com a variação da massa normalizada em função da temperatura para os três zeólitos.

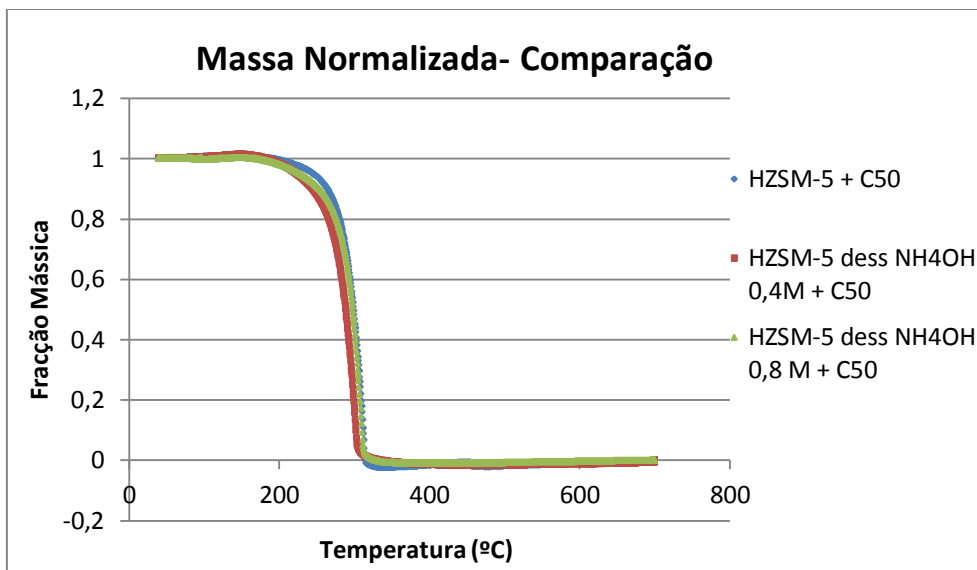


Figura 3.47 - Comparação da fração mássica da degradação catalítica do n-C50, utilizando HZSM-5, HZSM-5 dess NH₄OH 0,4M e HZSM-5 dess NH₄OH 0,8M.

Como se pode observar na Figura 3.46, Figura 3.47 e Tabela 3.19, o zeólito que apresentou uma temperatura de degradação catalítica do hidrocarboneto mais baixa, e portanto melhor desempenho, foi o HZSM-5 dessilicado com a base NH₄OH 0,4M, degradando-o a 302,9°C. Este catalisador baixou a temperatura de degradação catalítica do C50, relativamente ao zeólito sem tratamento de dessilicação, em aproximadamente 11°C. Por outro lado o zeólito dessilicado com NH₄OH 0,8M começou por degradar o hidrocarboneto mais cedo do que HZSM-5 sem tratamento de dessilicação. Já este baixou a temperatura de degradação catalítica do C50 em cerca de 3°C, comparativamente ao zeólito sem tratamento.

A dessilicação, como se referiu nos resultados da caracterização textural, desenvolveu mesoporosidade, uma vez que os zeólitos dessilicados apresentam um volume mesoporoso superior ao zeólito sem tratamento. Relativamente aos resultados da caracterização da acidez, o zeólito HZSM-5 dess NH₄OH 0,4 M foi o que apresentou uma acidez total superior, e portanto o que apresenta melhor actividade, uma vez que estes dois parâmetros são directamente proporcionais.

Assim, relativamente à degradação catalítica do hidrocarboneto n-C50, pode afirmar-se que o tratamento sortiu efeito no desempenho dos catalisadores, melhorando a sua actividade.

3.8. Degradação catalítica da mistura de Cabos Eléctricos com Hidrocarboneto n-C50

De forma a averiguar se a presença do hidrocarboneto seria favorável na degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, decidiu-se analisar o comportamento do catalisador na presença dos resíduos de cabos eléctricos e hidrocarboneto. Assim, fez-se um estudo com diferentes proporções da mistura cabos/C50. Efectuaram-se todos os ensaios utilizando a mesma ordem de adição, colocando-se primeiro o zeólito no cadinho de quartzo, seguindo-se os resíduos de cabos eléctricos e por fim o hidrocarboneto n-C50.

3.8.1. Com o Zeólito HZSM-5

Começou-se por avaliar o zeólito sem tratamento de dessilicação, à semelhança dos resultados já apresentados. Utilizou-se sempre a mesma quantidade de zeólito, aproximadamente 1 mg.

3.8.1.1. Mistura de proporção 5:1

A quantidade de resíduos de cabos eléctricos empregue neste ensaio foi o quádruplo da quantidade do hidrocarboneto n-C50 (10 mg de resíduos de cabos eléctricos e 2 mg de hidrocarboneto, com uma proporção de 5:1). Segue-se a Figura 3.48 ilustrativa do ensaio.

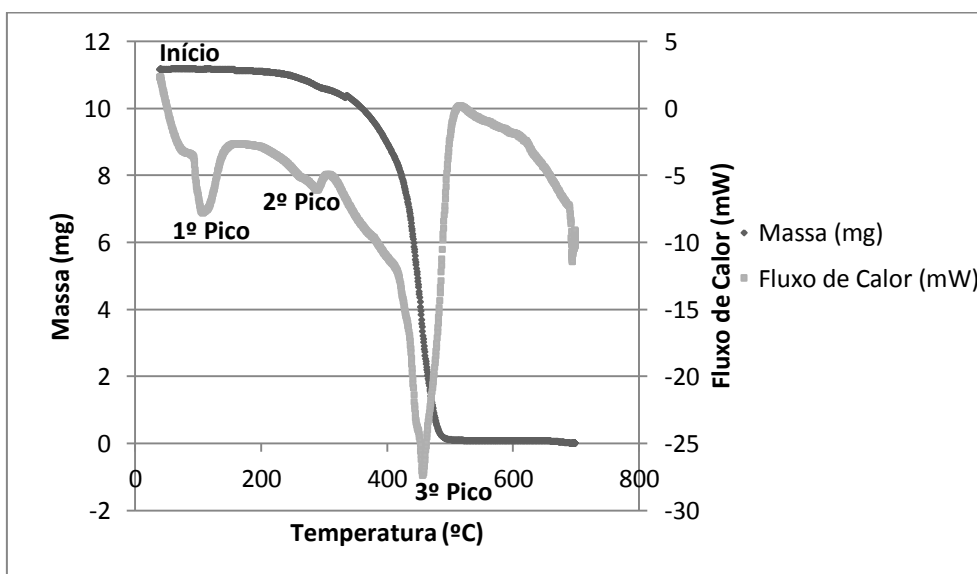


Figura 3.48 - Análise TGA/DSC para a proporção 5:1 de cabos/n-C50 utilizando HZSM-5.

Como se pode verificar na Figura 3.48, o fluxo de calor possui três picos endotérmicos. O primeiro pico ocorre 106,9°C, o segundo a 288,6°C e o terceiro a 456,5°C. Verifica-se que a massa permanece constante aquando do primeiro pico do fluxo de calor, começa a decrescer no segundo pico e diminui abruptamente no último pico do fluxo de calor. De forma a analisar com mais detalhe a que corresponde cada pico, segue-se a representação do fluxo de calor dos resíduos de cabos eléctricos, da mistura e do hidrocarboneto, na Figura 3.49.

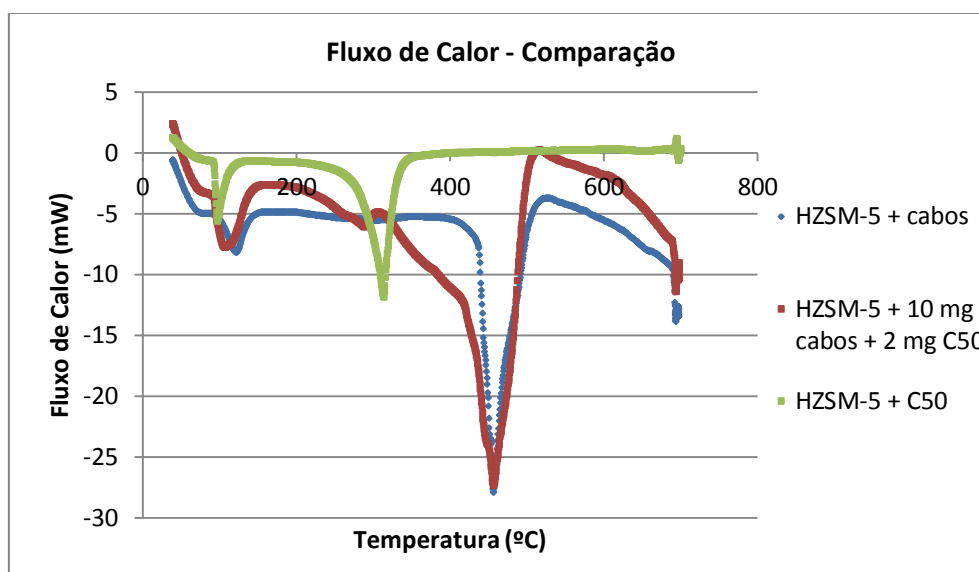


Figura 3.49 - Fluxo de Calor para degradação catalítica de resíduos de cabos elétricos, mistura 5:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5.

Relativamente ao fluxo de calor da degradação catalítica dos resíduos de cabos elétricos, curva azul, observam-se dois picos correspondentes aos seus picos de fusão e degradação. O mesmo acontece para a degradação catalítica do hidrocarboneto n-C50, curva verde. Estas duas representações auxiliam a compreensão do fluxo de calor da mistura, que é constituída por ambos os compostos.

O primeiro pico da representação do fluxo de calor da mistura, curva vermelha, corresponde ao pico de fusão da mistura. É de notar que o intervalo de fusão é mais amplo que os outros dois picos de fusão representados e se situa entre esses mesmos dois, os picos de fusão do hidrocarboneto e dos resíduos de cabos elétricos. Isto era expectável uma vez que é uma mistura dos dois compostos.

O segundo pico do fluxo de calor da mistura, curva vermelha, poderá corresponder ao início da degradação do hidrocarboneto n-C50, uma vez que é muito próximo do pico de degradação catalítica do n-C50, curva verde. No entanto, foi necessário recorrer-se à Tabela 3.20, correspondente à análise TGA/DSC da Figura 3.48, para confirmar se quantidade de massa que se degradou naquele pico foi a mesma que se adicionou de hidrocarboneto no cadinho de quartzo.

Segue-se a Tabela 3.20 que apresenta os resultados da curva da mistura relativos das temperaturas de início do ensaio, do 1º, 2º e 3º picos do fluxo de calor, respectivas massas e fluxos de calor corrigidos.

Tabela 3.20 – Temperaturas de início do ensaio, 1º, 2º e 3º picos do fluxo de calor, respectivas massas e fluxos de calor corrigidos.

	Temperatura (°C)	Massa Corrigida (mg)	Fluxo de Calor Corrigido (mW)
Início	39,6	11,16	2,32
1º Pico	106,9	11,17	-7,78
2º Pico	288,6	10,66	-6,10
3º Pico	456,5	3,34	-27,38

Como se pode verificar, a quantidade de massa no 2º pico foi cerca de 0,5 mg menor que no início do ensaio. Tendo em conta que a quantidade de hidrocarboneto presente na amostra era

aproximadamente 2 mg, constata-se que este já teria começado a degradar-se, no entanto não teria terminado, continuando assim a sua degradação. Existe ainda outro ponto que é importante mencionar, relativamente ao fluxo de calor, por volta dos 413°C. A essa temperatura, a massa corrigida era cerca de 8,46 mg, cerca de 2,7 mg menor que a massa total inicial do cadinho. Possivelmente o hidrocarboneto já teria sido completamente degradado e ter-se-á iniciado a degradação de resíduos de cabos eléctricos. Note-se que estas suposições são feitas com base na comparação do fluxo de calor, por analogia. Por fim, o terceiro pico do fluxo de calor da mistura, curva vermelha, corresponde ao pico de degradação dos resíduos de cabos eléctricos, contudo repare-se que ainda existiam resíduos por degradar, uma vez que a massa no cadinho de quartzo aquando do 3º pico era aproximadamente 3,34 mg. Segue-se a Tabela 3.21 que apresenta a temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos, com e sem hidrocarboneto n-C50.

Tabela 3.21 – Temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos com e sem n-C50.

Ensaio	Temperatura de degradação (°C)
HZSM-5 + cabos	456,8°C
HZSM-5 + 10 mg cabos + 2 mg C50	456,5°C

Em suma, a presença do hidrocarboneto promoveu a degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, como se pode observar no fluxo de calor, na Figura 3.49, curva vermelha, pois estes iniciam a sua degradação catalítica a uma temperatura significativamente mais baixa do que a amostra que contém apenas os cabos e o catalisador, curva azul. No entanto, esta proporção de cabos e hidrocarboneto não conseguiu baixar a temperatura do pico máximo de degradação, pois a temperatura de degradação catalítica dos resíduos de cabos, com e sem hidrocarboneto, é muito próxima. De seguida encontra-se a Figura 3.50 com a massa normalizada da degradação catalítica dos cabos, mistura e hidrocarboneto.

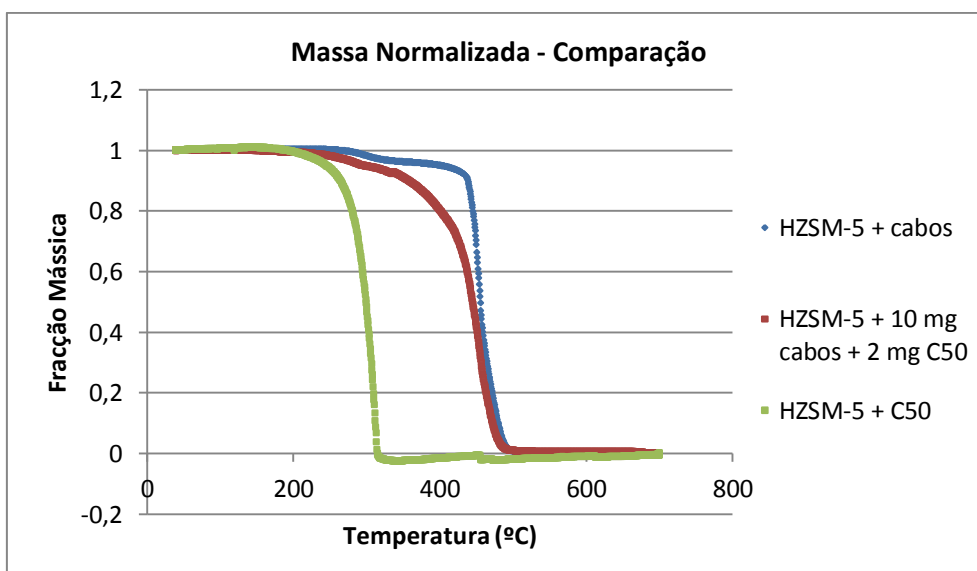


Figura 3.50 - Fração mássica para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 5:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5.

Como se pode verificar na Figura 3.50, comprova-se que a degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos é promovida pela presença do n-C50, curva vermelha, uma vez que estes

começam a degradar-se mais cedo, isto é, a uma temperatura inferior, quando comparada com a amostra de resíduos de cabos eléctricos sem hidrocarboneto, curva azul.

A análise é muito semelhante para as restantes proporções.

3.8.1.2. Mistura de proporção 4:1

A quantidade de resíduos de cabos eléctricos empregue neste ensaio foi o quádruplo da quantidade do hidrocarboneto n-C50 (8 mg de resíduos de cabos eléctricos e 2 mg de hidrocarboneto, com uma proporção de 4:1). Segue-se a Figura 3.51 ilustrativa do ensaio.

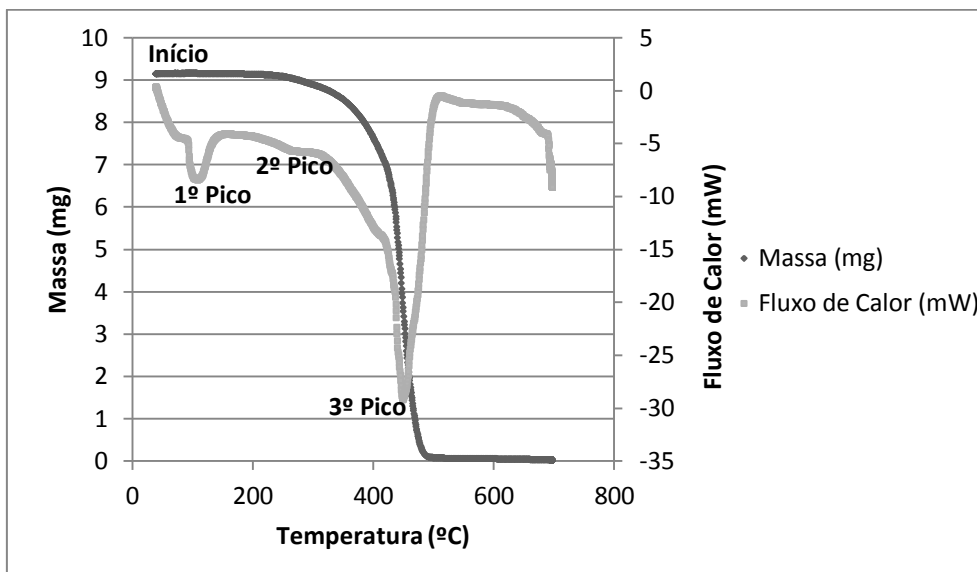


Figura 3.51 - Análise TGA/DSC para a proporção 4:1 de cabos/n-C50 utilizando HZSM-5.

Através da observação da Figura 3.51 constata-se que o fluxo de calor apresenta três picos endotérmicos. O primeiro pico ocorre 104,2°C, o segundo a 269,9°C e o terceiro a 449,9°C. De forma a analisar com mais detalhe a que corresponde cada pico, segue-se a representação do fluxo de calor dos resíduos de cabos eléctricos, da mistura e do hidrocarboneto, na Figura 3.52.

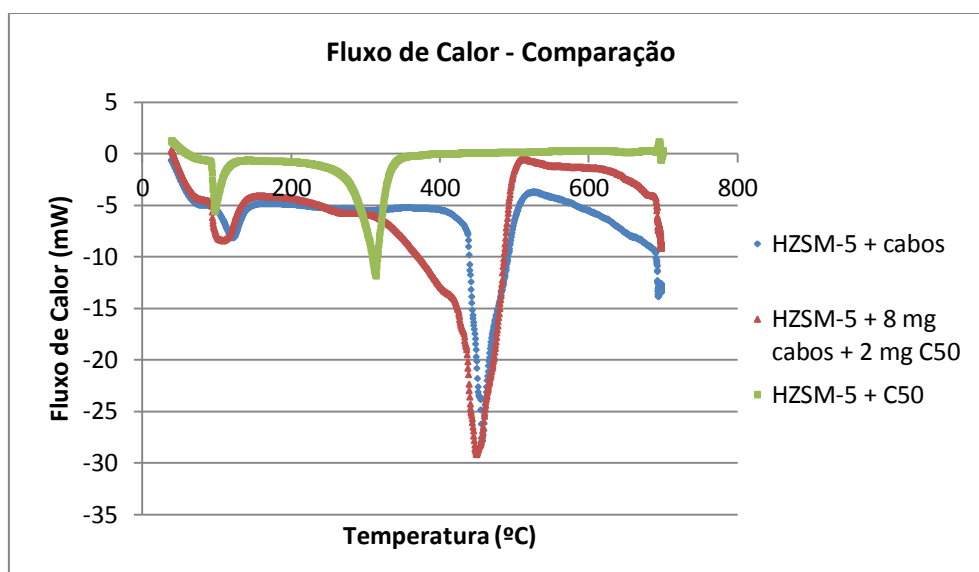


Figura 3.52 - Fluxo de Calor para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 4:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5.

Segue-se a Tabela 3.22 que apresenta os resultados da curva da mistura, a temperatura de início do ensaio, do 1º, 2º e 3º picos do fluxo de calor, respectivas massas e fluxo de calor corrigidos.

Tabela 3.22 - Temperaturas de início do ensaio, 1º, 2º e 3º picos do fluxo de calor, respectivas massas e fluxos de calor corrigidos.

	Temperatura (°C)	Massa Corrigida (mg)	Fluxo de Calor Corrigido (mW)
Início	39,6	9,14	0,26
1º Pico	104,2	9,15	-8,38
2º Pico	269,9	9,01	-5,79
3º Pico	449,9	3,62	-13,90

Como se pode verificar, a quantidade de massa no 2º pico foi cerca de 0,13 mg menor que no início do ensaio. Tendo em conta que a quantidade de hidrocarboneto presente na amostra era aproximadamente 2 mg, constata-se o hidrocarboneto já teria iniciado a sua degradação, no entanto, estaria longe ainda de terminar. Existe ainda outro ponto que é importante mencionar, relativamente ao fluxo de calor, por volta dos 416°C. A essa temperatura, a massa corrigida era cerca de 7,16 mg. Provavelmente o hidrocarboneto já teria sido completamente degradado, pois a diferença entre a massa total do início do ensaio e deste ponto é aproximadamente 1,9 mg. Assim, ter-se-á iniciado a degradação de resíduos de cabos eléctricos. É importante referir estas suposições são feitas com base na comparação do fluxo de calor, por analogia.

Por fim, o terceiro pico do fluxo de calor da mistura, curva vermelha, corresponde ao pico de degradação dos resíduos de cabos eléctricos, contudo note-se que ainda existiam resíduos por degradar, uma vez que a massa no cadinho de quartzo aquando do 3º pico era aproximadamente 3,62 mg.

Segue-se a Tabela 3.23 que apresenta a temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos, com e sem hidrocarboneto n-C50.

Tabela 3.23 - Temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos com e sem n-C50.

Ensaio	Temperatura de degradação (°C)
HZSM-5 + cabos	456,8°C
HZSM-5 + 8 mg cabos + 2 mg C50	449,9°C

Em suma, a presença do hidrocarboneto promoveu, de forma significativa, a degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, como se pode observar no fluxo de calor, na Figura 3.52, na curva vermelha, pois estes iniciam a sua degradação a uma temperatura mais baixa do que a amostra que contém apenas os cabos e o catalisador, curva azul. Esta proporção de cabos e hidrocarboneto sortiu efeito na temperatura do pico de degradação, pois a temperatura de degradação catalítica dos resíduos de cabos baixou aproximadamente 7°C na presença de hidrocarboneto. De seguida encontra-se a Figura 3.53 com a representação da massa normalizada da degradação catalítica dos cabos, mistura e hidrocarboneto.

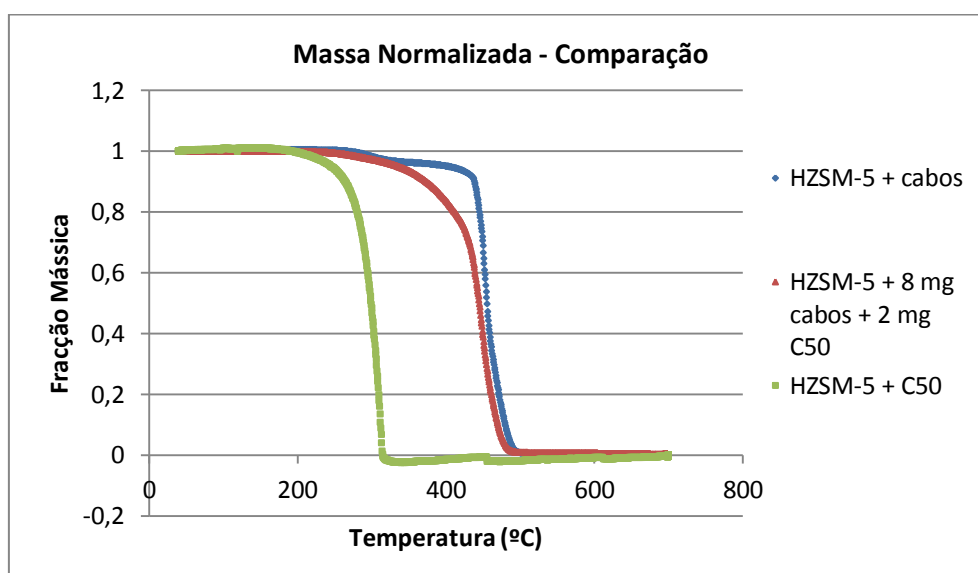


Figura 3.53 - Fracção mássica para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 4:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5.

Como se pode verificar na Figura 3.53, comprova-se que a degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos é promovida pela presença do hidrocarboneto n-C50, curva vermelha, uma vez que estes começam a degradar-se mais cedo, isto é, a uma temperatura inferior, quando comparada com a amostra de resíduos de cabos eléctricos sem C50, curva azul.

3.8.1.3. Mistura de proporção 2:1

A quantidade de resíduos de cabos eléctricos empregue neste ensaio foi o dobro da quantidade do hidrocarboneto n-C50 (4 mg de resíduos de cabos eléctricos e 2 mg de hidrocarboneto, com uma proporção de 2:1). Segue-se a Figura 3.54 ilustrativa do ensaio.

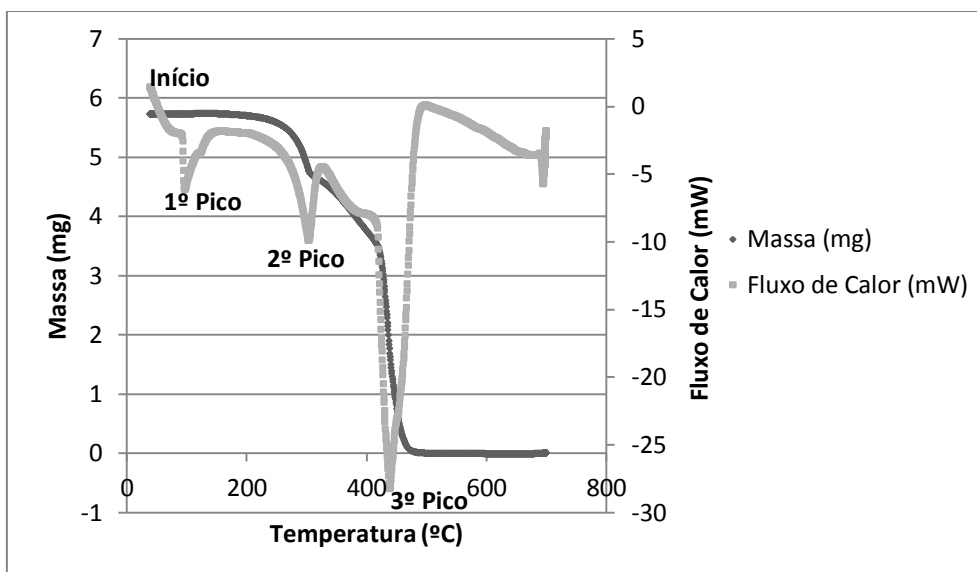


Figura 3.54 - Análise TGA/DSC para a proporção 2:1 de cabos/n-C50 utilizando HZSM-5.

Através da observação da Figura 3.54 constata-se que o fluxo de calor apresenta três picos endotérmicos. O primeiro pico ocorre a 96,7°C, o segundo a 303,4°C e o terceiro a 438,5°C. De forma a analisar com mais detalhe a que corresponde cada pico, segue-se a representação do fluxo de calor dos resíduos de cabos eléctricos, da mistura e do hidrocarboneto, na Figura 3.55.

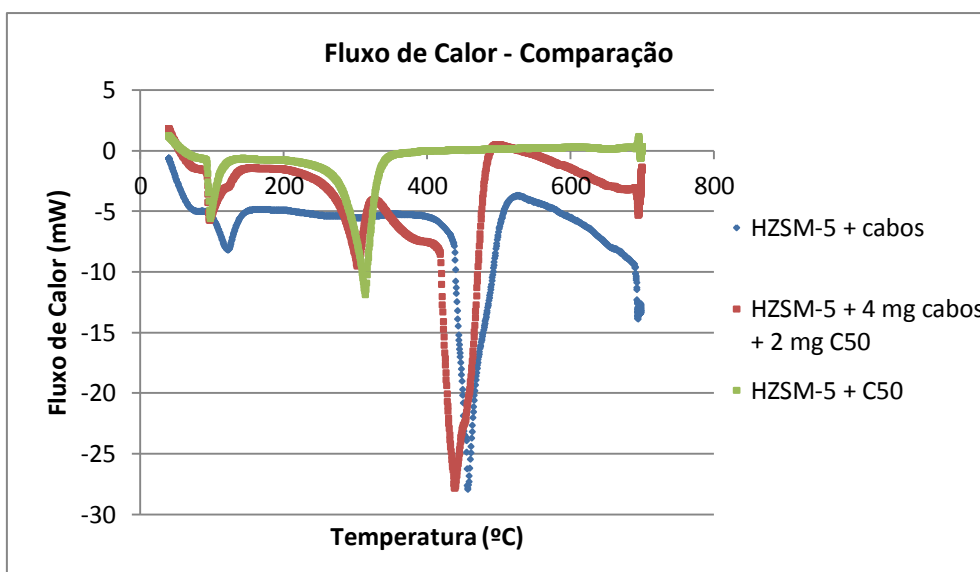


Figura 3.55 - Fluxo de Calor para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 2:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5.

Segue-se a Tabela 3.24 que apresenta os resultados da curva da mistura, a temperatura de início do ensaio, do 1º, 2º e 3º picos do fluxo de calor, respectivas massas e fluxo de calor corrigidos.

Tabela 3.24 - Temperaturas de início do ensaio, 1º, 2º e 3º picos do fluxo de calor, respectivas massas e fluxos de calor corrigidos.

	Temperatura (°C)	Massa Corrigida (mg)	Fluxo de Calor Corrigido (mW)
Início	39,6	5,72	1,38
1º Pico	96,7	5,73	-6,17
2º Pico	303,4	4,78	-9,93
3º Pico	438,5	1,76	-28,28

Como se pode constatar a quantidade de massa no 2º pico foi cerca de 0,94 mg menor que no início do ensaio. Tendo em conta que a quantidade de hidrocarboneto presente na amostra era aproximadamente 2 mg, verifica-se que o hidrocarboneto já teria começado a degradar-se, no entanto não teria terminado. Existe ainda outro ponto que é importante mencionar, relativamente ao fluxo de calor, por volta dos 408°C. A essa temperatura, a massa corrigida era cerca de 3,65 mg. Provavelmente o hidrocarboneto já teria sido completamente degradado, pois a diferença entre a massa total do início do ensaio e deste ponto é aproximadamente 2,1 mg. Assim, ter-se-á iniciado a degradação de resíduos de cabos eléctricos. É importante referir que estas suposições são feitas com base na comparação do fluxo de calor, por analogia.

Por fim, o terceiro pico do fluxo de calor da mistura, curva vermelha, corresponde ao pico de degradação dos resíduos de cabos eléctricos. Contudo, note-se que ainda existiam resíduos por degradar, uma vez que a massa no cadinho de quartzo aquando do 3º pico era aproximadamente 1,76 mg.

Segue-se a Tabela 3.25 que apresenta a temperatura de degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, com e sem hidrocarboneto n-C50.

Tabela 3.25 - Temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos com e sem n-C50.

Ensaio	Temperatura de degradação (°C)
HZSM-5 + cabos	456,8°C
HZSM-5 + 4 mg cabos + 2 mg C50	438,5°C

Em suma, a presença do hidrocarboneto promoveu, de forma muito significativa, a degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos. Como se pode observar no fluxo de calor, na Figura 3.55, na curva vermelha, estes iniciam a sua degradação a uma temperatura mais baixa do que a amostra que contém apenas os cabos e o catalisador, curva azul. Esta proporção de cabos e hidrocarboneto sortiu efeito na temperatura do pico de degradação, pois a temperatura de degradação catalítica dos resíduos de cabos baixou aproximadamente 18°C na presença do hidrocarboneto. De seguida encontra-se a Figura 3.56 representativa da massa normalizada da degradação catalítica dos cabos, mistura e hidrocarboneto.

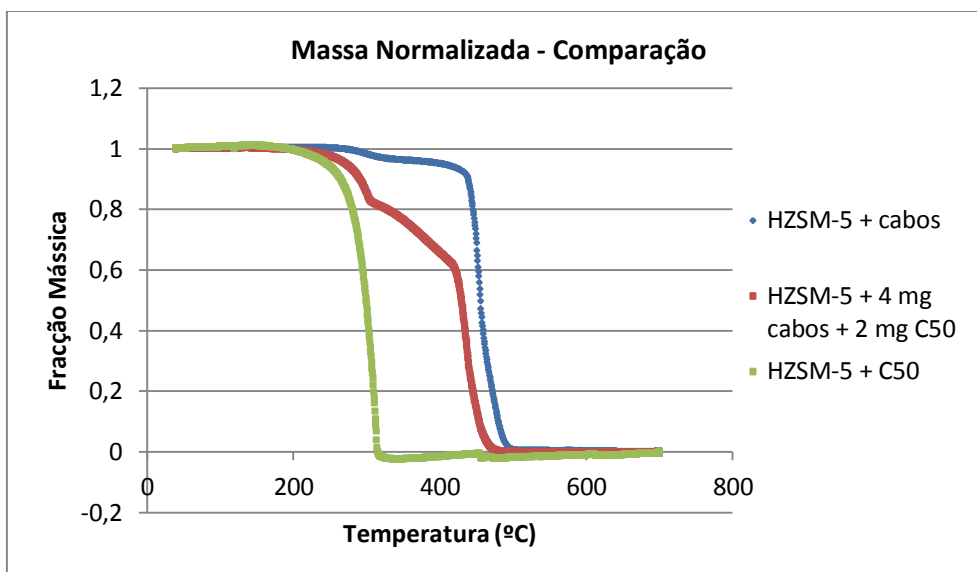


Figura 3.56 - Fração mássica para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 2:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5.

Como se pode verificar na Figura 3.56, comprova-se que a degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos é promovida pela presença do hidrocarboneto n-C50, curva vermelha, uma vez que estes começam a degradar-se mais cedo, isto é, a uma temperatura inferior, quando comparada com a amostra de resíduos de cabos eléctricos sem C50, curva azul.

3.8.1.4 Mistura de proporção 1:1

A quantidade de resíduos de cabos eléctricos empregue neste ensaio foi igual à quantidade do hidrocarboneto n-C50 (2 mg de resíduos de cabos eléctricos e 2 mg de hidrocarboneto, com uma proporção de 1:1). Segue-se a Figura 3.57 ilustrativa do ensaio.

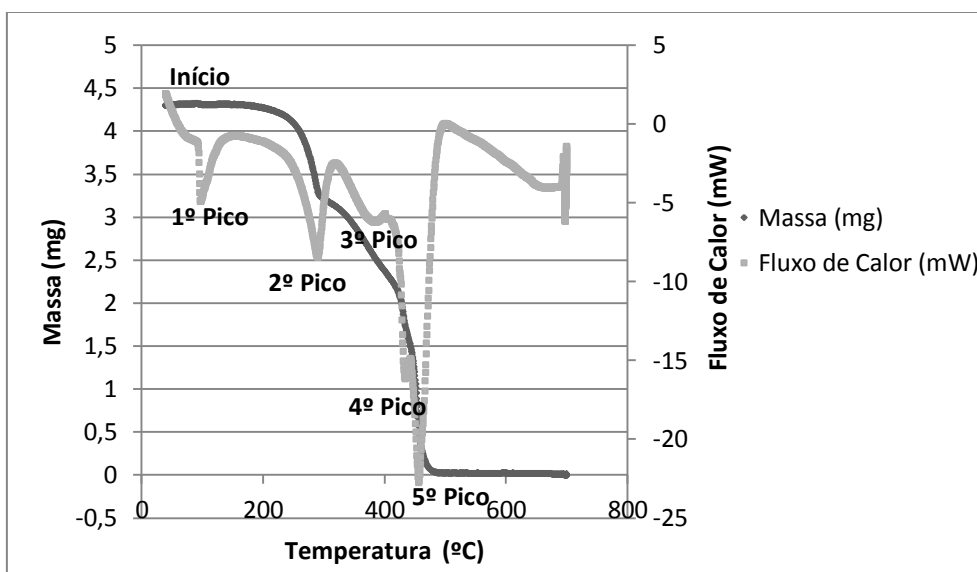


Figura 3.57 - Análise TGA/DSC para a proporção 1:1 de cabos/n-C50 utilizando HZSM-5.

Através da observação da Figura 3.57 constata-se que o fluxo de calor apresenta cinco picos endotérmicos. O primeiro pico ocorre 97°C, o segundo a 290,6°C, o terceiro a 384,9°C, o quarto

a 434,4°C e por fim, o quinto 456,4°C. De forma a analisar com mais detalhe a que corresponde cada pico, segue-se a representação do fluxo de calor dos resíduos de cabos eléctricos, da mistura e do hidrocarboneto, na Figura 3.58.

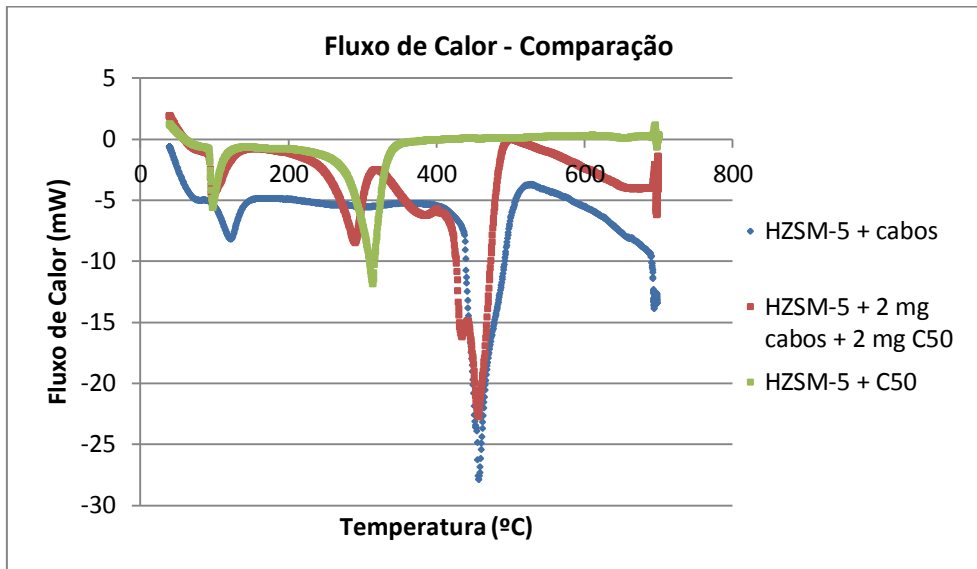


Figura 3.58 - Fluxo de Calor para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 1:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5.

Segue-se a Tabela 3.26 que apresenta os resultados da curva da mistura, a temperatura de início do ensaio, do 1º, 2º, 3º, 4º e 5º picos do fluxo de calor, respectivas massas e fluxo de calor corrigidos.

Tabela 3.26 - Temperaturas de início do ensaio, 1º, 2º e 3º picos do fluxo de calor, respectivas massas e fluxos de calor corrigidos.

	Temperatura (°C)	Massa Corrigida (mg)	Fluxo de Calor Corrigido (mW)
Início	39,6	4,29	1,87
1º Pico	97	4,31	-4,96
2º Pico	290,6	3,29	-8,49
3º Pico	384,9	2,51	-6,25
4º Pico	434,4	1,73	-16,22
5º Pico	456,4	0,56	-22,77

Como se pode verificar, a quantidade de massa no 2º pico foi cerca de 1,0 mg menor que no início do ensaio. Tendo em conta que a quantidade de hidrocarboneto presente na amostra era aproximadamente 2 mg, constata-se o hidrocarboneto já teria começado a degradar-se, no entanto não teria terminado. Aquando do terceiro pico, a massa corrigida era cerca de 2,51 mg. Possivelmente grande parte do hidrocarboneto já teria sido degradado, pois a diferença entre a massa total do início do ensaio e deste ponto é aproximadamente 1,7 mg. No quarto pico do fluxo de calor, a massa corrigida era cerca de 1,73 mg., indicando assim que, provavelmente ter-se-ia iniciado a degradação de resíduos de cabos eléctricos. Por fim, aquando do último pico do fluxo de calor, a massa corrigida era aproximadamente 0,56 mg, apontando, assim, que já teria sido degradada a quase totalidade da massa presente no cadinho de quartzo. É

importante referir que estas suposições são feitas com base na comparação do fluxo de calor, por analogia.

Segue-se a Tabela 3.27 que apresenta a temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos, com e sem hidrocarboneto n-C50.

Tabela 3.27 - Temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos com e sem n-C50.

Ensaio	Temperatura de degradação (°C)
HZSM-5 + cabos	456,8°C
HZSM-5 + 2 mg cabos + 2 mg C50	434,4 - 456,4°C

Em suma, a presença do hidrocarboneto promoveu a degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos. Como se pode observar no fluxo de calor, na Figura 3.58, na curva vermelha, pois estes iniciam a sua degradação a uma temperatura mais baixa do que a amostra que contém apenas os cabos e o catalisador, curva azul. No entanto, esta proporção de cabos e hidrocarboneto não sortiu efeito na temperatura do pico de degradação catalítica destes, pois alargou o intervalo de degradação, não havendo apenas um pico de degradação mas dois. O último pico de degradação dos resíduos de cabos eléctricos é muito próximo relativamente ao ensaio sem a presença do n-C50. De seguida encontra-se a Figura 3.59 com a massa normalizada da degradação catalítica dos cabos, mistura e hidrocarboneto.

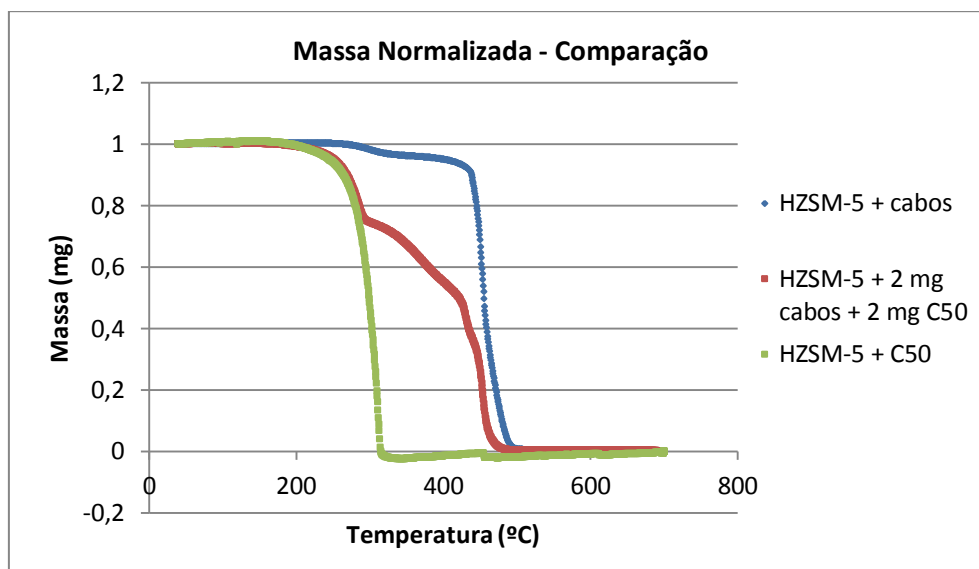


Figura 3.59 - Fracção mássica para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 1:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5.

Como se pode verificar na Figura 3.59, comprova-se que a degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos é promovida pela presença do hidrocarboneto n-C50, curva vermelha, uma vez que estes começam a degradar-se mais cedo, isto é, a uma temperatura inferior, quando comparada com a amostra de resíduos de cabos eléctricos sem C50, curva azul.

Depois de realizados todos os ensaios com diferentes proporções da mistura cabos/hidrocarboneto, comparou-se o efeito desta variação na temperatura do pico de degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos. Segue-se a Tabela 3.28 que apresenta os picos de degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos para as respectivas proporções.

Tabela 3.28 - Temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos com e sem n-C50 para as diferentes proporções.

Ensaio	Pico de degradação catalítica dos cabos (°C)
HZSM-5 + cabos (sem C50)	456,8°C
HZSM-5 + 10 mg cabos + 2 mg C50 (5:1)	456,5°C
HZSM-5 + 8 mg cabos + 2 mg C50 (4:1)	449,9°C
HZSM-5 + 4 mg cabos + 2 mg C50 (2:1)	438,45°C
HZSM-5 + 2 mg cabos + 2 mg C50 (1:1)	434,4 - 456,4°C

Observando a Tabela 3.28 e comparando os resultados da mistura de diferentes proporções cabos/C50 com a degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos sem C50, conclui-se que a presença de hidrocarboneto baixa a temperatura do pico de degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos. A melhor proporção, isto é, a que baixou mais o pico, foi a de 2:1. A amostra em que se utilizou 4 mg de cabos e 2 mg de C50 baixou a temperatura de degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos em aproximadamente 18°C. Seguiu-se a proporção 4:1, que diminui a temperatura em aproximadamente 7°C. Prosseguiu a mistura 1:1, que iniciou a degradação dos cabos a uma temperatura mais baixa contudo terminou a uma temperatura muito próxima da degradação catalítica dos cabos, havendo assim dois picos. Por último a proporção 5:1 que não baixou praticamente a temperatura do pico, não sortindo efeito na temperatura de degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos.

É, também, relevante analisar a influência dos resíduos de cabos eléctricos na degradação catalítica do C50. Segue-se a Tabela 3.29 que apresenta o início da degradação catalítica do C50 para as respectivas proporções.

Tabela 3.29 - Temperatura de degradação do n-C50 com e sem resíduos de cabos para as diferentes proporções.

Ensaio	Início da degradação catalítica do C50 (°C)
HZSM-5 + C50 (sem cabos)	314,4°C
HZSM-5 + 10 mg cabos + 2 mg C50 (5:1)	288,6°C
HZSM-5 + 8 mg cabos + 2 mg C50 (4:1)	269,9°C
HZSM-5 + 4 mg cabos + 2 mg C50 (2:1)	303,4°C
HZSM-5 + 2 mg cabos + 2 mg C50 (1:1)	290,6°C

Pela análise da Tabela 3.29, os resíduos de cabos eléctricos aceleram a degradação catalítica do C50, isto é, o hidrocarboneto, na presença dos resíduos, inicia a sua degradação catalítica a uma temperatura inferior comparativamente a quando se encontra isolado. A melhor proporção, isto é, a que acelerou mais a degradação catalítica do C50, foi a de 4:1. A amostra em que se utilizou 8 mg de cabos e 2 mg de C50 diminui a temperatura de início da degradação do C50 em aproximadamente 44°C. Seguiu-se a proporção 5:1 que diminuiu a temperatura de início da degradação do C50 em aproximadamente 26°C. A proporção 1:1 diminui a temperatura de início em aproximadamente 24°C. Por último, a mistura 2:1 que baixou a temperatura de início em aproximadamente 11°C.

Tendo em conta que a melhor mistura de cabos/C50, na degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos foi a de proporção 2:1, os resultados que se seguem são relativos a esta proporção, utilizando agora os zeólitos dessilicados.

3.8.2. Com o Zeólito HZSM-5 dessilicado

Seguem-se os resultados para os dois zeólitos dessilicados, usando a proporção 2:1 de cabos/C50.

3.8.2.1. HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,4 M

Segue-se a Figura 3.60 elucidativa da degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos na presença do hidrocarboneto n-C50, na proporção 2:1 (4mg cabos + 2mg C50), utilizando o zeólito HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,4 M.

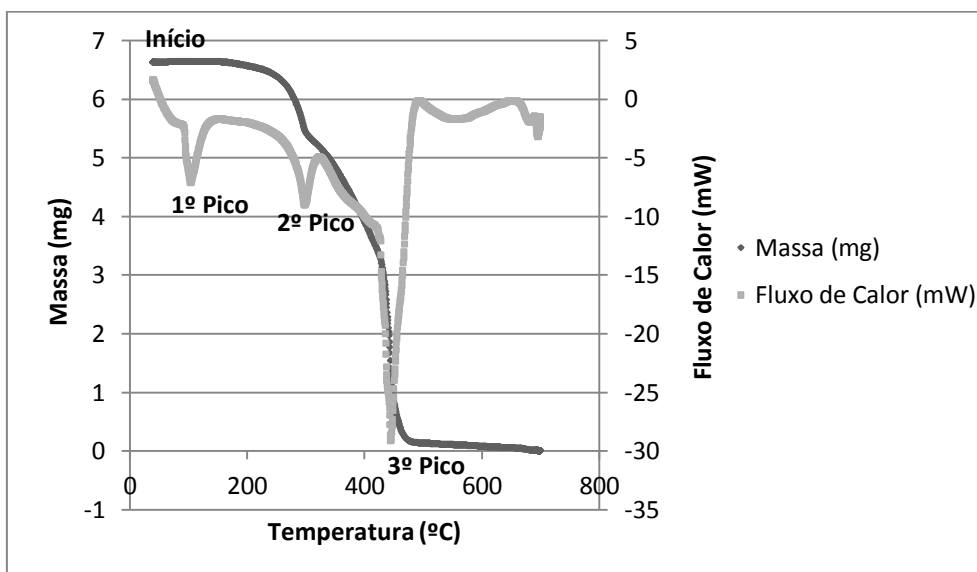


Figura 3.60 - Análise TGA/DSC para a proporção 2:1 de cabos/n-C50, utilizando o HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M.

Através da observação da Figura 3.60 constata-se que o fluxo de calor apresenta três picos endotérmicos. O primeiro pico ocorre 102,9°C, o segundo a 297,9°C e o terceiro a 445,4°C. De forma a analisar com mais detalhe a que corresponde cada pico, segue-se a representação do fluxo de calor dos resíduos de cabos eléctricos, da mistura e do hidrocarboneto, na Figura 3.61.

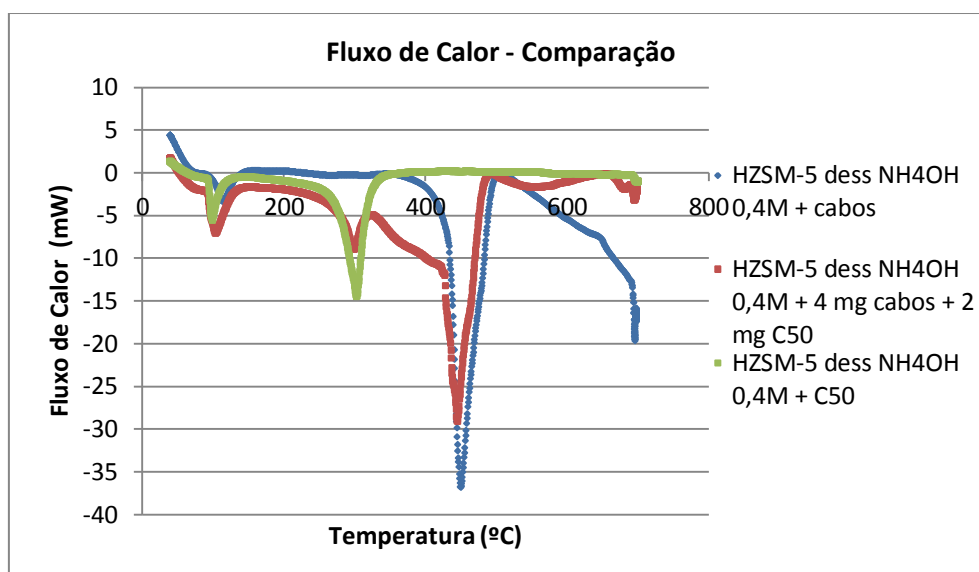


Figura 3.61 - Fluxo de Calor para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 2:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M.

Segue-se a Tabela 3.30 que apresenta os resultados da curva da mistura, a temperatura de início do ensaio do 1º, 2º e 3º pico do fluxo de calor, respectivas massas e fluxo de calor corrigidos.

Tabela 3.30 - Temperaturas de início do ensaio, 1º, 2º e 3º picos do fluxo de calor, respectivas massas e fluxos de calor corrigidos.

	Temperatura (°C)	Massa Corrigida (mg)	Fluxo de Calor Corrigido (mW)
Início	39,6	6,62	1,64
1º Pico	102,9	6,36	-7,05
2º Pico	297,9	5,49	-9,03
3º Pico	445,4	1,32	-29,12

Como se pode verificar, a quantidade de massa no 2º pico foi cerca de 1,14 mg menor que no início do ensaio. Tendo em conta que a quantidade de hidrocarboneto presente na amostra era aproximadamente 2 mg, constata-se que o C50 já teria começado a degradar-se, no entanto não teria terminado. Existe ainda outro ponto que é importante mencionar, relativamente ao fluxo de calor, por volta dos 418°C. A essa temperatura, a massa corrigida era cerca de 3,52 mg. Provavelmente o hidrocarboneto já teria sido completamente degradado, pois a diferença entre a massa total do início do ensaio e deste ponto é aproximadamente 3,10 mg, mais que as 2 mg de C50 presente no cadinho. Ter-se-ia iniciado, assim, a degradação de resíduos de cabos eléctricos. É importante referir que estas suposições são feitas com base na comparação do fluxo de calor, por analogia, e que as quantidades de massa são aproximadas dado se tratar de miligramas e, por isso, é difícil a concisão dos resultados.

Por fim, o terceiro pico do fluxo de calor da mistura, curva vermelha, corresponde ao pico de degradação dos resíduos de cabos eléctricos. A massa presente no cadinho de quartzo aquando deste pico era aproximadamente 1,32 mg, a degradação ainda não estaria completa. Segue-se a Tabela 3.31 que apresenta a temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos, com e sem hidrocarboneto n-C50.

Tabela 3.31 - Temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos com e sem n-C50.

Ensaio	Temperatura de degradação (°C)
HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4M + cabos	450,2°C
HZSM-5 dess NH ₄ OH 0,4 M + 2 mg cabos + 2 mg C50	445,4°C

Em suma, a presença do hidrocarboneto promoveu a degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos. Como se pode observar no fluxo de calor, na Figura 3.61, na curva vermelha, pois estes iniciam a sua degradação a uma temperatura mais baixa do que a amostra que contém apenas os cabos e o catalisador, curva azul. Esta proporção de cabos/C50 baixou temperatura do pico de degradação em aproximadamente 5°C, relativamente ao à degradação catalítica sem o C50. De seguida encontra-se a Figura 3.62 representativa da massa normalizada da degradação catalítica dos cabos, mistura e hidrocarboneto.

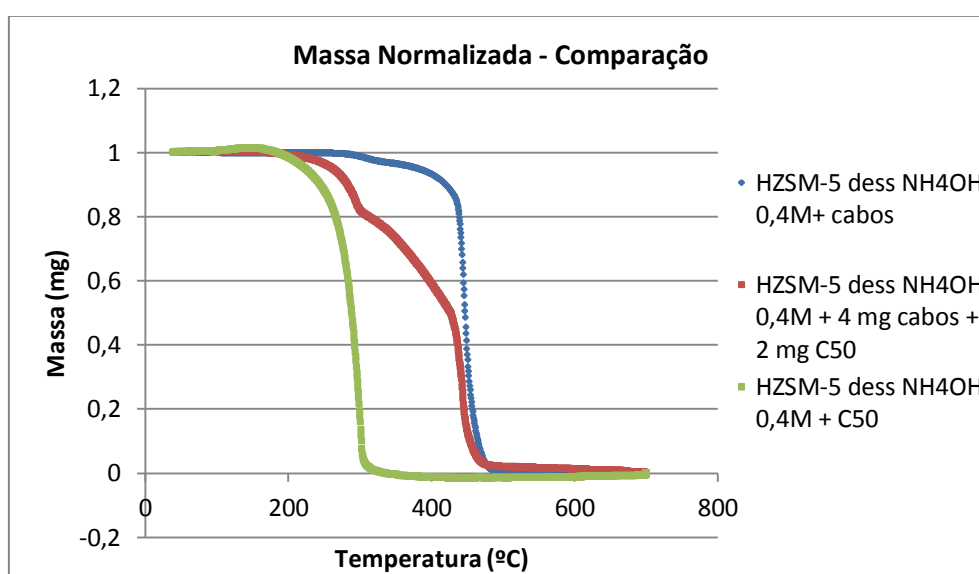


Figura 3.62 - Fracção mássica para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 2:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5 dess NH₄OH 0,4M.

Como se pode verificar na Figura 3.62, comprova-se que a degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos é promovida pela presença do hidrocarboneto n-C50, curva vermelha, uma vez que estes começam a degradar-se mais cedo, isto é, a uma temperatura inferior, quando comparada com a amostra de resíduos de cabos eléctricos sem C50, curva azul.

3.8.2.2. HZSM-5 dessilicado com NH₄OH 0,8 M

Segue-se a Figura 3.63 elucidativa da degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos na presença do hidrocarboneto n-C50, na proporção 2:1 (4 mg cabos+2 mg C50), utilizando o zeólito HZSM-5 dessilicado com NH₄OH 0,8 M.

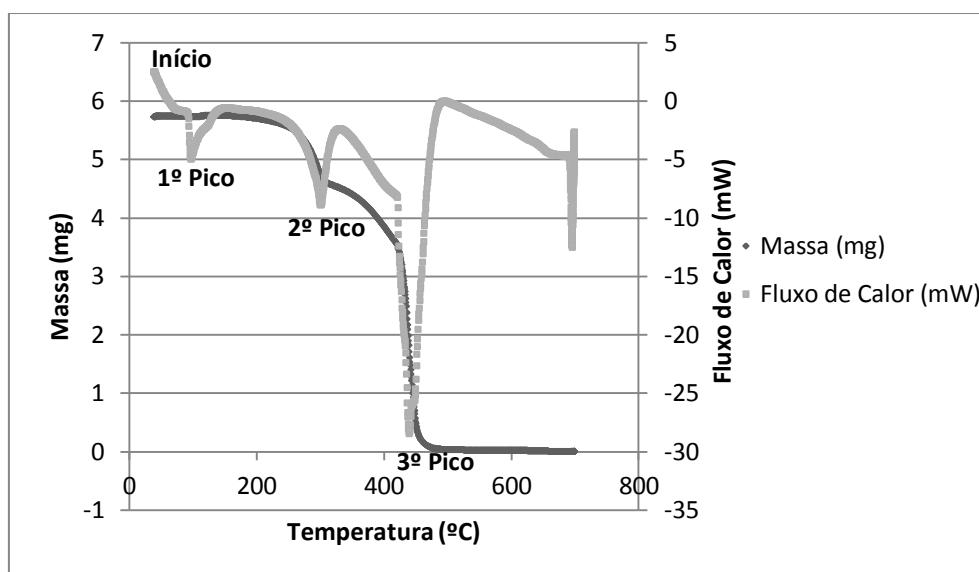


Figura 3.63 - Análise TGA/DSC para a proporção 2:1 de cabos/n-C50, utilizando o HZSM-5 dess NH₄OH 0,8M.

Através da observação da Figura 3.63, constata-se que o fluxo de calor apresenta três picos endotérmicos. O primeiro pico ocorre 97,6°C, o segundo a 300,8°C e o terceiro a 439,9°C. De forma a analisar com mais detalhe a que corresponde cada pico, segue-se a representação do fluxo de calor dos resíduos de cabos eléctricos, da mistura e do hidrocarboneto, na Figura 3.64.

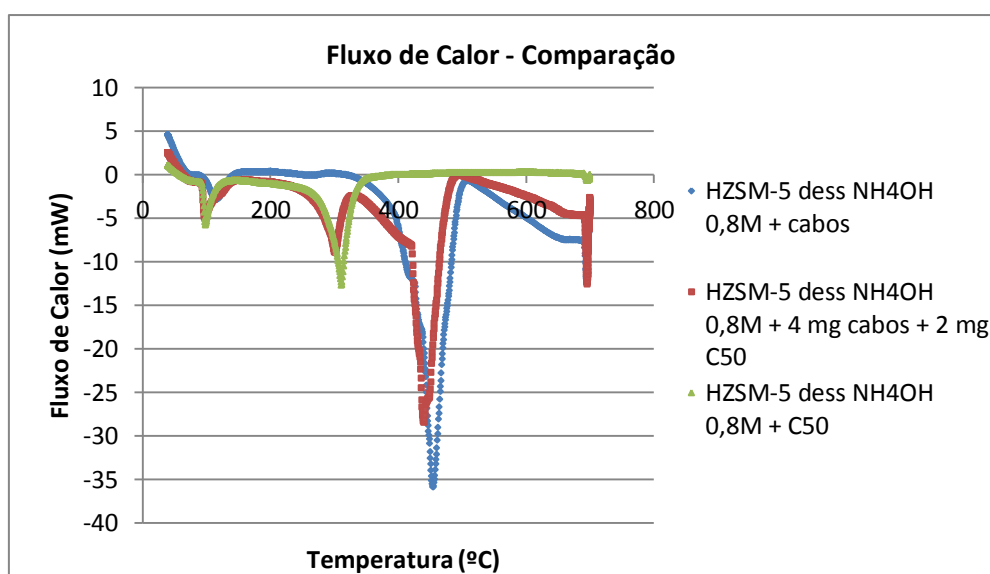


Figura 3.64 - Fluxo de Calor para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 2:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5 dess NH₄OH 0,8M.

Segue-se a Tabela 3.32 que apresenta os resultados da curva da mistura, a temperatura de início do ensaio, do 1º, 2º e 3º pico do fluxo de calor, respectivas massas e fluxos de calor corrigidos.

Tabela 3.32 - Temperaturas de início do ensaio, 1º, 2º e 3º picos do fluxo de calor, respectivas massas e fluxos de calor corrigidos.

	Temperatura (°C)	Massa Corrigida (mg)	Fluxo de Calor Corrigido (mW)
Início	39,6	5,73	2,49

1ºPico	97,6	5,72	-4,98
2º Pico	300,8	4,69	-8,91
3ºPico	439,9	1,70	-28,47

Como se pode verificar, a quantidade de massa no 2º pico foi cerca de 0,74 mg menor que no início do ensaio. Tendo em conta que a quantidade de hidrocarboneto presente na amostra era aproximadamente 2 mg, constata-se que o C50 já teria começado a degradar-se, no entanto não teria terminado. Existe ainda outro ponto que é importante mencionar, relativamente ao fluxo de calor, por volta dos 419°C. A essa temperatura, a massa corrigida era cerca de 3,57 mg. Provavelmente o hidrocarboneto já teria sido completamente degradado, pois a diferença entre a massa total do início do ensaio e deste ponto é aproximadamente 2,16 mg, mais que os 2 mg de C50. Ter-se-ia iniciado, assim, a degradação de resíduos de cabos eléctricos. É importante referir estas suposições são feitas com base na comparação do fluxo de calor, por analogia.

Por fim, o terceiro pico do fluxo de calor da mistura, curva vermelha, corresponde ao pico de degradação dos resíduos de cabos eléctricos. A massa presente no cadinho de quartzo aquando deste pico era aproximadamente 1,70 mg, a degradação não estaria ainda completa. Segue-se a Tabela 3.33 que apresenta a temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos, com e sem hidrocarboneto n-C50.

Tabela 3.33 - Temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos com e sem n-C50.

Ensaio	Temperatura de degradação (°C)
HZSM-5 dess NH₄OH 0,8M + cabos	454,8
HZSM-5 dess NH₄OH 0,8M + 2 mg cabos + 2 mg C50	439,9

Em suma, a presença do hidrocarboneto promoveu a degradação dos resíduos de cabos eléctricos. Como se pode observar no fluxo de calor, na Figura 3.64, na curva vermelha, pois estes iniciam a sua degradação catalítica a uma temperatura mais baixa do que a amostra que contém apenas os cabos e o catalisador, curva azul. Esta proporção de cabos/C50 baixou temperatura do pico de degradação catalítica em aproximadamente 15°C relativamente ao ensaio sem C50. De seguida encontra-se a Figura 3.65 com a massa normalizada da degradação catalítica dos cabos, mistura e hidrocarboneto.

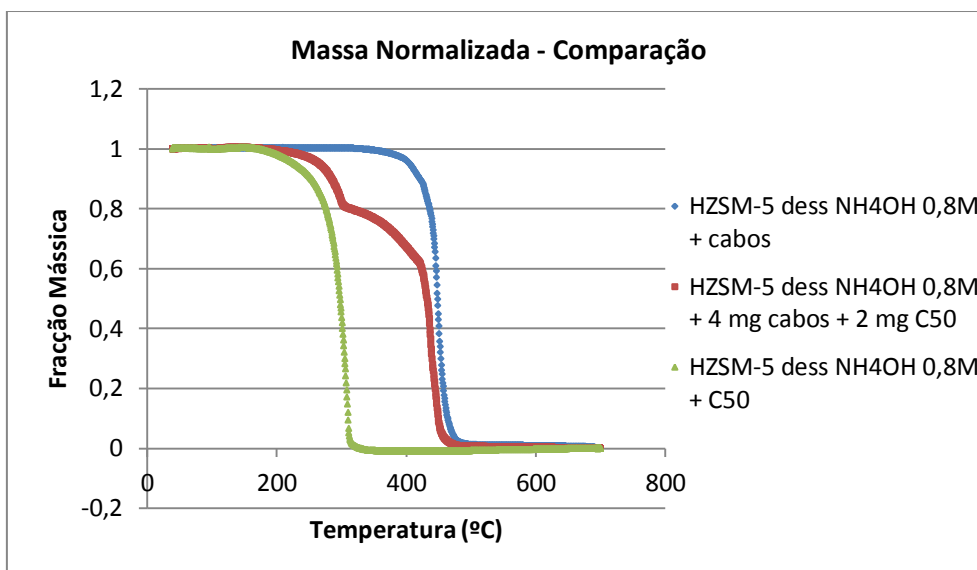


Figura 3.65 - Fração mássica para degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, mistura 2:1 cabos/n-C50 e n-C50, utilizando o zeólito HZSM-5 dess NH₄OH 0,8M.

Como se pode verificar na Figura 3.65, comprova-se que a degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos é promovida pela presença do hidrocarboneto n-C50, curva vermelha, uma vez que estes começam a degradar-se mais cedo, isto é, a uma temperatura inferior, quando comparada com a amostra de resíduos de cabos eléctricos sem C50, curva azul.

3.8.3. Efeito da dessilicação

Avaliou-se, assim, o desempenho dos catalisadores empregues na degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, na presença do hidrocarboneto n-C50, averiguando-se o efeito da dessilicação. Segue-se a comparação do fluxo de calor para os três zeólitos, na Figura 3.66.

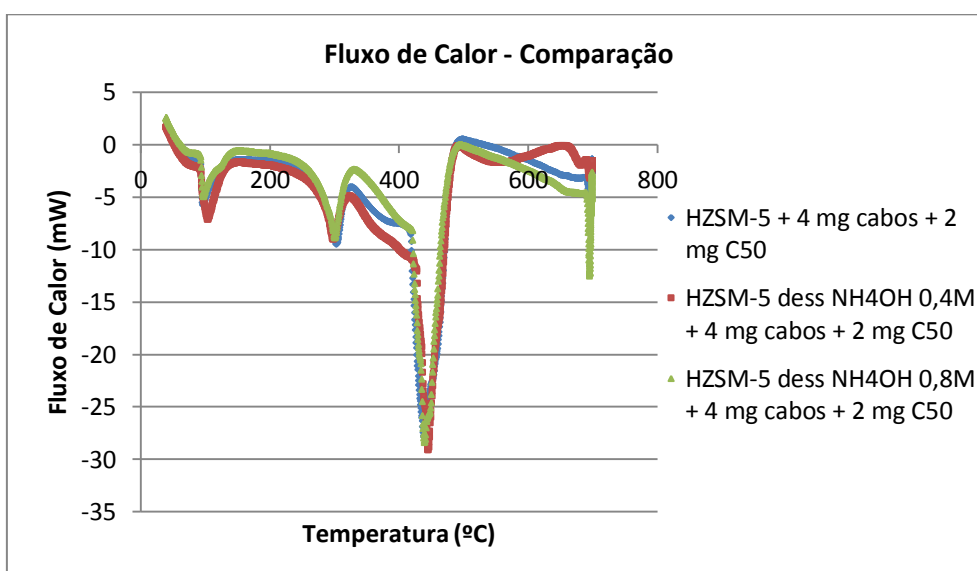


Figura 3.66 - Comparação do fluxo de calor da degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos utilizando a proporção 2:1 cabos/n-C50, para o HZSM-5, HZSM-5 dess NH₄OH 0,4M e HZSM-5 dess NH₄OH 0,8M.

A Tabela 3.34 apresenta a temperatura de degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos na presença do hidrocarboneto, usando o zeólito sem tratamento e os que foram submetidos à dessilicação com NH_4OH 0,4 M e 0,8 M respectivamente.

Tabela 3.34 - Temperatura de degradação dos resíduos de cabos eléctricos com proporção 2:1 de cabos/ n-C50 para o HZSM-5, HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M e HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M.

Ensaio	Temperatura de Degradação
HZSM-5 + 4 mg cabos + 2 mg C50	438,5°C
HZSM-5 dess NH_4OH 0,4 M + 4 mg cabos + 2 mg C50	445,4°C
HZSM-5 dess NH_4OH 0,8 M + 4 mg cabos + 2 mg C50	439,9°C

Segue-se a Figura 3.67 representativa da variação da massa normalizada em função da temperatura para os três zeólitos.

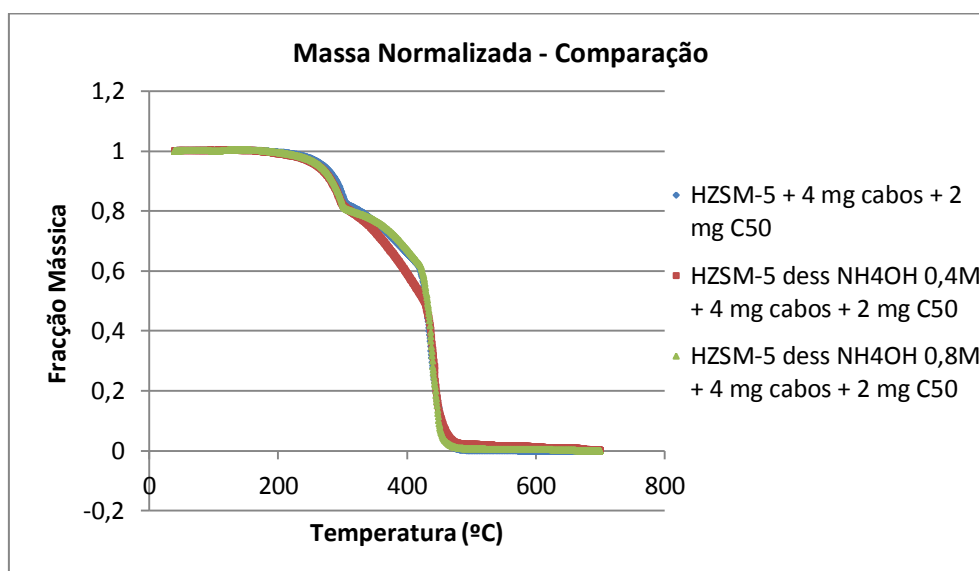


Figura 3.67 - Comparação da fracção mássica da degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos utilizando a proporção 2:1 cabos/n-C50, para o HZSM-5, HZSM-5 dess NH_4OH 0,4M e HZSM-5 dess NH_4OH 0,8M.

Como se pode observar na Figura 3.66, Figura 3.67 e Tabela 3.34, o zeólito que, na presença de hidrocarboneto, apresentou uma temperatura de degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos mais baixa, e portanto melhor desempenho, foi o HZSM-5 sem tratamento de dessilicação, degradando-os a 438,5°C. Este catalisador, na presença de C50, baixou a temperatura de degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos em aproximadamente 18°C. Por outro lado o zeólito dessilicado com NH_4OH 0,8M degradou os resíduos de cabos eléctricos a uma temperatura muito próxima do zeólito sem tratamento, a 439,9°C, diferindo praticamente em 1°C. Relativamente ao zeólito dessilicado com NH_4OH 0,4M, foi o que apresentou pior desempenho quando comparado com os outros dois, aumentando a temperatura de degradação catalítica, em relação ao HZSM-5 sem tratamento, em aproximadamente 7°C.

Deste modo, relativamente à degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, na presença do C50, pode afirmar-se que a dessilicação não sortiu efeito significativo no desempenho dos catalisadores, pois não melhorou a sua actividade.

4. Conclusões

4. Conclusões

No presente estudo, avaliou-se o desempenho do zeólito de partida, HZSM-5, e dos zeólitos submetidos a tratamentos de dessilicação, na pirólise de polietileno de alta densidade, resíduos de cabos eléctricos e n-C50. Analisou-se, também, a influência da presença do n-C50 na actividade dos zeólitos, numa mistura com resíduos plásticos. Para isso, efectuaram-se os ensaios no aparelho de análise de termogravimetria e calorimetria diferencial de varrimento simultâneas (TGA/DSC).

Retiraram-se as primeiras conclusões a partir das caracterizações efectuadas aos zeólitos em causa. Relativamente à caracterização textural, efectuada através de adsorção de azoto, constatou-se que a dessilicação originou um aumento do volume mesoporoso e da área de superfície externa. Observou-se ainda que, a microporosidade das amostras permaneceu praticamente inalterada. Já a caracterização da acidez, realizada através da técnica de termodessorção a temperatura programada utilizando amónia, permitiu concluir que o zeólito mais ácido foi o HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,4M, seguindo-se o tratado com NH_4OH 0,8 M e por fim o zeólito HZSM-5 sem tratamento.

Em relação à degradação catalítica do PEAD, o zeólito com melhor desempenho foi o HZSM-5 sem tratamento de dessilicação. Seguiu-se o zeólito dessilicado com NH_4OH 0,4 M e por fim o de 0,8 M. Verifica-se, assim, que os zeólitos dessilicados não baixaram a temperatura de degradação catalítica do PEAD como seria de esperar, uma vez que com a dessilicação, são criados mesoporos de tamanho uniforme, que em princípio, deveriam melhorar o desempenho catalítico, principalmente devido ao aumento da difusão e acessibilidade aos centros activos, o que deveria ser particularmente importante para moléculas de grandes dimensões como aquelas que constituem os polímeros.

Relativamente à degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, o zeólito que apresentou uma temperatura de degradação catalítica mais baixa foi o HZSM-5 dessilicado com a base NH_4OH 0,4M, seguindo-se o HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,8M e, por fim, o HZSM-5 sem tratamento. Por outro lado, o zeólito dessilicado com NH_4OH 0,8M começou por degradar os resíduos de cabos eléctricos mais cedo do que os outros dois, alargando o intervalo de degradação. Pode assim afirmar-se que, relativamente à degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos, o tratamento melhorou o desempenho dos zeólitos, melhorando a sua actividade.

Quanto à degradação catalítica do hidrocarboneto, o zeólito que apresentou melhor desempenho foi o HZSM-5 dessilicado com a base NH_4OH 0,4M, seguindo-se o HZSM-5 dessilicado com NH_4OH 0,8M e, por último, o HZSM-5 sem tratamento. Analogamente à degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, o tratamento sortiu efeito no desempenho dos zeólitos, melhorando a sua actividade na degradação catalítica do C50.

Na mistura cabos/C50, utilizando o zeólito de partida, HZSM-5, concluiu-se que a presença de hidrocarboneto baixou a temperatura do pico de degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, melhorando a actividade do zeólito. A melhor proporção, isto é, a que baixou mais a temperatura de degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, foi a de 2:1, seguindo-se as proporções 4:1, 1:1, e 5:1. É de notar ainda que, os resíduos de cabos eléctricos também aceleram a degradação catalítica do C50, isto é, o hidrocarboneto, na presença dos resíduos, inicia a sua degradação catalítica a uma temperatura inferior comparativamente a quando se encontra isolado. A melhor proporção foi a de 4:1, seguindo-se as de 5:1, 1:1 e 2:1.

Relativamente à melhor proporção da mistura cabos/C50, 2:1, os zeólitos dessilicados não melhoraram a actividade comparativamente ao zeólito sem tratamento, uma vez que não baixaram a temperatura de degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, na presença do C50.

Face aos resultados obtidos, conclui-se que o desenvolvimento de catalisadores mesoporosos, com propriedades ácidas, é favorável à conversão de resíduos plásticos, nomeadamente de resíduos plásticos de cabos eléctricos, diminuindo a sua temperatura de degradação catalítica.

Perspectivas Futuras

É fundamental que a investigação nesta área prossiga, manipulando, portanto, diversas variáveis, como o tipo de catalisadores aplicados no estudo, os tratamentos empregues aos mesmos e o tipo de resíduos plásticos, de forma a se conseguir a maior informação possível e progredir na reciclagem e valorização de resíduos plásticos.

Começa-se por sugerir que se complete a caracterização dos zeólitos utilizados nesta tese, utilizando outras técnicas como a difracção de raio X e microscopia.

Para estudos futuros, seria interessante usar diferentes condições no tratamento de dessilicação do zeólito HZSM-5, manipulando a temperatura, tipo de base utilizada no tratamento alcalino e respectiva concentração e tempo de tratamento.

Sugere-se que se estude a degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos utilizando outros hidrocarbonetos, para posterior comparação com o utilizado no presente estudo (n-C50), empregando diferentes proporções para a mistura plástico/ hidrocarboneto.

Poderia, também, aplicar-se outros catalisadores na degradação catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, como por exemplo o zeólito β , e submete-lo a diferentes tratamentos de dessilicação

Outra abordagem, bastante apelativa, é o estudo dos gases (hidrocarbonetos) libertados na degradação catalítica, que eventualmente possam ser utilizados como combustíveis.

Bibliografia

- [1] A. C. R. M. Pardal, Tese: Aplicação de Zeólitos e Outros Catalisadores Ácidos Para a Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Plásticos Recicláveis; Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia (2011)
- [2] J. W. Nicholson; The Chemistry of Polymers; 3rd Edition; Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry (2006).
- [3] A. M. Ramos, Acetatos de Ciência dos Polímeros, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia (2013)
- [4] A.F. Padilha, Materiais de Engenharia, Hemus Livraria, Brasil, 2007
- [5] J. Aguado, D. Serrano; Feedstock Recycling of Plastic Wastes; 2nd Edition; UK: The Royal Society of Chemistry (1999)
- [6] G. Scott; Polymers and the Environment; Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry (1999)
- [7] Association of Plastics Manufacturers in Europe (APME), Plastics-the Facts 2013: An analysis of European latest plastics production, demand and waste data, (2013)
- [8] S. Cadore, E. Matoso, M. C. Santos, A espectrometria atómica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico, Química Nova, 31, (2008)
- [9] R. M. L. Saiote, Tese: Estudo da pirólise catalítica de resíduos plásticos; Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências (2012)
- [10] S. Moldoveanu, Analytical Pyrolysis of Synthetic Organic Polymers, 2005
- [11] A. L. Coelho, Thesis: Applications of Zeolites and Others Acid Catalysts for Liquid Fuels Production From Recyclable Plastics; Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia (2008)
- [12] A. Coelho, L. Costa, M. M. Marques, I. Fonseca, M. A. Lemos, F. Lemos, Using simultaneous DSC/TG to analyze the kinetics of polyethylene degradation—catalytic cracking using HY and HZSM-5 zeolites, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 99, (2010), 5-15
- [13] J. L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro; Catálise Heterogénea; 2ª Edição; Fundação Calouste Gulbenkian (2007).
- [14] J. Hagen, Industrial Catalysis, 2nd Edition, Wiley –VCH verlag GmbH & Co. KGaA, (2006)
- [15] F. Ramôa Ribeiro, Catálise por selectividade de forma dos zeólitos, Instituto Superior Técnico, Grupo de Estudos de Catálise Heterogénea.

- [16] G. R. Faustino, Tese: Síntese de Zeólitos e sua Peletização, Universidade de Aveiro, (2010)
- [17] A. M. P. Carmo, Tese: Produção de Biocombustíveis a partir da Biomassa: melhoria da resistência do zeólito ZSM-5 aos compostos fenólicos; Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia (2013)
- [18] P. A. C. Rebelo, Tese: Degradação Catalítica do Polietileno, Universidade do Minho, Escola de Engenharia (2009)
- [19] F. Plotegher, C. Ribeiro, Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 para uso em sistemas de adsorção química, Comunicado Técnico, 107, (2009), 1
- [20] S.M. Csicsery, Catalysis by shape selective zeolites – science and technology, Applied Chemistry, 58, (1986), 841-856
- [21] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts, Imperial College Press, 2011
- [22] I. M. Fonseca, Acetatos de Preparação e Caracterização de Catalisadores, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia (2014)
- [23] J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola, J.M. Rodríguez, Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals, Microporous and Mesoporous Materials, Elsevier, 75, (2004), 41-49
- [24] C. Costa, I. P. Dzikh, J. M. Lopes, F. Lemos, F. Ramôa Ribeiro, Activity-acidity relationship in zeolite ZSM-5. Application of Brønsted-type equations, Journal of Molecular Catalysis A, 154, (2000), 193-201
- [25] P. Borges, R. Ramos Pinto, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, J.C. Védrine, E.G. Derouane, F. Ramôa Ribeiro, Activity–acidity relationship for alkane cracking over zeolites: n-hexane cracking over HZSM-5, Journal of Molecular Catalysis A, 229, (2005), 127–135
- [26] J. C. Groen, J. A. Moulijn and J. Pérez-Ramírez, Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites, Journal of Materials Chemistry, 16, (2006), 2121–2131
- [27] J. C. Groen, Thesis: Mesoporous Zeolites Obtained by Desilication; Technical University of Delft (2007)
- [28] J. C. Groen, J. C. Jansen, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication, Journal of Physical Chemistry, 108, (2004), 13062-13065
- [29] J. C. Groen, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, Alkaline Posttreatment of MFI Zeolites. From Accelerated Screening to Scale-up, Ind. Chem. Res., 46, (2007), 4193 -4201

- [30] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent, *Chem. Eur. J.*, (2005), 11, 4983 – 4994
- [31] J. C. Groen, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication-dealumination, *Microporous and Mesoporous Materials*, 87, (2005), 153-161
- [32] P. A. Jacobs, J.A. Martens, *Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites*, Elsevier, 1987
- [33] A. A. C. Braga, N. H. Morgon, Descrições estruturais cristalinas de zeólitos, *Química Nova*, 30, (2007), 178-188
- [34] S. B. C. Pergher, L. C. A. Oliveira, A. Smaniotto, D. I. Petkowicz, Materiais Magnéticos baseados em diferentes zeólitos para remoção de metais em água, *Química Nova*, 28, (2005), 751-755
- [35] B. B. Burger, K. Haas-Santo, M. Hung, J. Weitkamp, Synthesis and Characterization of Aluminum-Rich Zeolite ZSM-5, *Chemical Engineering Technology*, 23, (2000), 322-324
- [36] D. C. B. R. S. Afonso, Tese: Pirólise Térmica e Catalítica de Resíduos Plásticos; Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia (2013)
- [37] J. R. A. Vieira, Tese: Aplicação de Zeólitos e outros Catalisadores Ácidos para a Produção de Combustíveis Líquidos a partir de Plásticos Recicláveis; Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia (2011)

